

SÉRIE A N° 1180

N° D'ORDRE :

2045

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gabriel VALENSI

Ingénieur I. C. P.

Licencié ès Sciences physiques

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES GAZ SUR LES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

29 JANV
Soutenues le **Janvier 1929** devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. *Président.*

M. GUICHARD

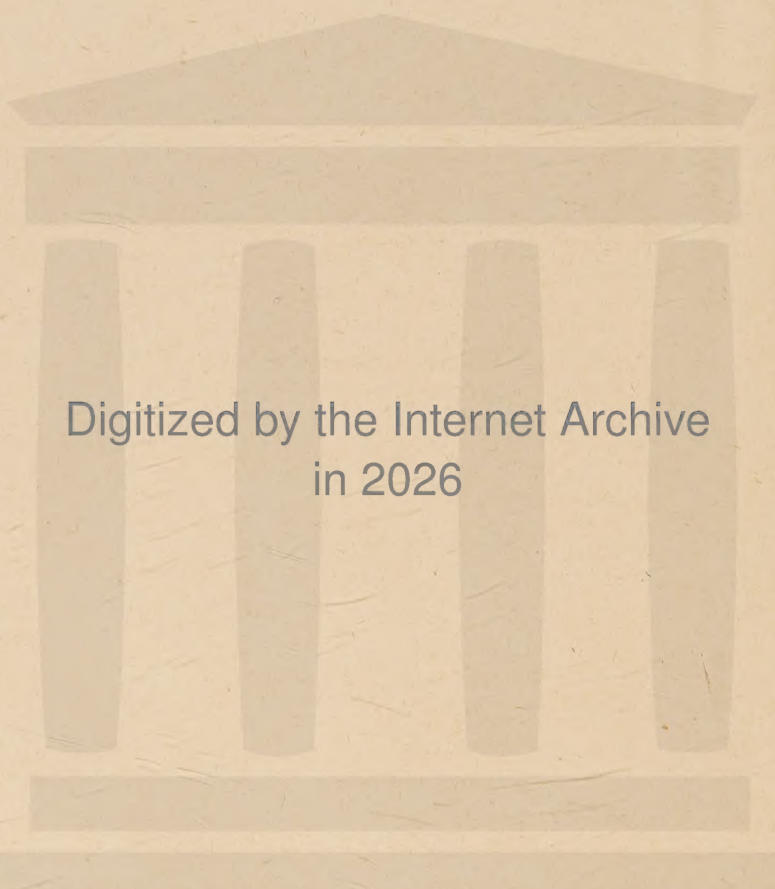
A. GUILLET

Examineurs.

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A N° 1180

N° D'ORDRE :

2045

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gabriel VALENSI

Ingénieur I. C. P.

Licencié ès Sciences physiques

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES GAZ SUR LES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

29 JANV

Soutenues le **Janvier 1929** devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. *Président.*

M. GUICHARD

A. GUILLET

} *Examineurs.*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires

V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
R. DONGIER.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. W. LLERANT . . . Minéralogie
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
Mme P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAILLERY . . . Zoologie (Évolution des êtres organisés)
G. URBAIN . . . Chimie minérale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean FERRIN . . . Chimie physique.
Remy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théories des trans-
formations.

Professeurs

A. COTTON . . . Physique générale.
J. DRAH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P. A. DANGEARD . . . Botanique
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. MAILHE . . . Étude des combustibles
L. LUTAUD . . . Géographie physique et géologie dynamique.
Engène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . Géologie
P. PASCAL . . . Chimie appliquée.
N. . . Chimie générale.



E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseign. P. C. N.).
V. AUGER . . . Chimie analytique.
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DREIMS . . . Géologie
A. DENJOY . . . Calcul diff. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.)
E. DARMOIS . . . Physique.

G. BRCHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.
L. JOLLAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Évolution des
êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
L. DUNoyer . . . Optique appliquée.
A. GUILLERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBRCK.

Contribution à l'étude de l'action des gaz sur les métaux

INTRODUCTION

Les relations entre les métaux et les gaz — particulièrement les gaz dits « inertes » — manquent encore de netteté. Cela tient sans doute à la complexité des phénomènes mis en jeu, que des réactions chimiques habituelles ne suffisent pas à expliquer. Cela tient aussi aux difficultés expérimentales en pareille matière, et plus spécialement à l'extrême lenteur d'établissement des équilibres.

L'intérêt théorique de ces études en résulte par là même. Leur intérêt pratique provient de ce qu'elles posent en même temps un problème de *pureté* des corps, que des recherches chimiques de haute précision, telles que la détermination des masses atomiques, n'ont pas été seules à essayer de résoudre : L'influence, souvent péjorative, des gaz sur les propriétés mécaniques des métaux et des alliages a ainsi beaucoup préoccupé les métallurgistes. Et, plus spécialement, dans l'industrie des lampes électriques, de récents travaux, effectués notamment à la Gen. El. Co. ont montré l'importance des gaz émis par les filaments incandescents.

Le but tout d'abord assigné au présent travail, avait été l'étude des conditions de formation de quelques nitrures métalliques. Amenés à comparer nos premiers résultats, avec ceux obtenus par d'autres expérimentateurs, sur des systèmes « gaz-métaux » très divers, nous nous sommes rendus compte que la question devait se poser d'une manière plus générale, que la simple recherche d'espèces.

En présence de théories d'esprits différents, souvent inconciliables, il nous a semblé nécessaire, dans une première partie de ce mémoire, de tenter de préciser l'enseignement qui nous a paru se dégager de l'ensemble des données bibliographiques. Cela nous a permis d'indiquer une fois pour toutes, les points de vue qui nous ont servi de guides, tant dans l'orientation de nos mesures que dans leur interprétation.

Dans la deuxième partie, nous décrivons nos expériences personnelles. Le premier chapitre est consacré à l'appareillage, à la préparation et l'analyse des métaux utilisés, aux méthodes de mesures, et aux causes d'erreurs dont elles peuvent être affectées. Le second chapitre traite des gaz extraits des métaux et de l'absorption de l'azote par ceux-ci, principalement sous la pression atmosphérique. Le troisième chapitre étudie la dissociation des produits formés.

Dans la dernière partie, nous recherchons une interprétation théorique de nos résultats.

Enfin, une « conclusion » résume l'ensemble des points qui nous paraissent acquis.

Ces recherches effectuées au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne, ont été commencées sous la direction de M. Henry le Châtelier, membre de l'Institut, que nous remercions bien sincèrement de toute sa bienveillance, et terminées sous celle du regretté professeur André Job, dont nous saluons la mémoire avec respect. Elles ont été suivies de très près par M. Marcel Guichard, professeur à la Sorbonne, qui n'a cessé de nous prodiguer ses conseils éclairés ainsi que ses encouragements, tant pour la réalisation pratique de nos expériences que pour leur interprétation. Nous lui en exprimons ici toute notre reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

LES MÉTAUX ET LES GAZ

Bien que la présence de gaz occlus ou combinés dans les métaux, ait été qualitativement reconnue depuis longtemps, les mesures précises effectuées à ce sujet sont relativement récentes.

Les plus simples — ce sont aussi les plus anciennes — ont consisté à recueillir les gaz dégagés *du in vacuo* , à haute température. C'est ainsi, avec des techniques tout d'abord imparfaites, que, dès 1865, Cailletet (1), puis Graham (2), Troost et Hautefeuille (3), Parry (4), Muller (5), Belloc (6), Dumas (7), Delachanal (8), et d'autres auteurs (9 à 11), ont montré que les métaux retenaient plusieurs fois leur propre volume de gaz, principalement de l'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'azote. Mais la discordance même des chiffres montre que la méthode n'est point exempte de sérieuses critiques. Des réactions entre produits gazeux — telles que l'équilibre $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$, ou entre gaz et métal, telles que la fixation de l'oxygène, rendent d'une part les interprétations difficiles. D'autre part, la lenteur des dégagements, d'autant plus grande que le métal est moins divisé, ne permet pas d'espérer tout recueillir, même au bout de plusieurs mois (Belloc, 12). Il est vrai, comme l'a montré Austin (13), que la diffusion est plus rapide si les métaux sont fondus, mais fondre dans le vide n'est pas toujours sans difficultés techniques. Au delà de 1300° , jusqu'où la silice vitreuse peut à la rigueur être employée, il n'est pas en effet de substance réfractaire qui ne soit poreuse. Le remède le plus fréquent a consisté à disposer four et creuset à l'intérieur d'une enceinte étanche dont les parois sont refroidies extérieurement, comme dans le four d'Alleman et Darlington (14), à résistance de molybdène sur enduit d'alundum. Toutefois les matériaux poreux des fours et des supports, dont la surface est mal définie, dégagent abondamment des gaz pour leur compte, ce qui nécessite des expériences à blanc et des

corrections plus ou moins incertaines. Bien plus graves, les réactions entre le métal ou ses impuretés et les produits réfractaires, peuvent, quand la température s'élève, émettre des quantités notables de gaz supplémentaires. C'est par exemple, la décarburation du fer par réduction des silicates et production d'oxyde de carbone, phénomène déjà signalé par Troost et Hautefeuille (15), et dont l'influence exacte a été soigneusement étudiée par Jordan et Eckman (16) pour divers réfractaires. Goerens et Paquet (17) apportent une solution ingénieuse en abaissant le point de fusion par l'alliage, au métal à étudier, d'une petite quantité d'un autre. Ainsi, une adjonction d'étain et d'antimoine à un acier le rend fusible au dessous de 100° , ce qui autorise l'emploi de la silice vitreuse. Une autre solution, mais qui n'est applicable qu'au-dessous du point de fusion, affranchit le métal de tout support, en lui donnant la forme d'un fil, qui sert lui-même de résistance chauffante. Les quantités ainsi recueillies étant forcément petites, leur détermination a exigé la mise au point de méthodes de micro-analyse fort délicates. Utilisées par Langmuir (18), Sweetser (19) et Ryder (20), elles consistent à étudier à la jauge les variations de pression dans un espace clos après action de divers réactifs. Au fond, comme l'a montré Guichard (21), l'on ne peut prétendre à des résultats indiscutables que dans les cas particuliers de métaux facilement sublimables, tels que le potassium ou le zinc, ou facilement amalgamables (l'amalgame étant ensuite distillé), tels que l'étain.

C'est pourquoi, l'on a souvent substitué des *méthodes chimiques* au procédé direct. Certaines de ces dernières font entrer les *gaz en réaction*. Ainsi, Neuman (22) dose l'hydrogène et l'acide carbonique du cuivre, par combustion organique, et Ledebur (23) l'oxygène des aciers en chauffant le métal dans un courant d'hydrogène, procédé discuté par Cain (24), et modifié par Oberhoffer (25), puis, Chaudron et Blanc (26). Une méthode plus sûre paraît être celle de Walker et Patrick (27), étudiée de près par Jordan et Eckman (16). Elle consiste à fondre le métal au contact de graphite, ce qui dégage un mélange d'acide carbonique, eau et oxyde de carbone; ce dernier ultérieurement oxydé sur oxyde de cuivre, l'on suit l'augmentation de poids de tubes à anhydride phosphorique et à soude.

D'autres méthodes chimiques font entrer *en réaction le métal* lui-même, tandis qu'il abandonne ses gaz. Les unes sont des réactions de voie humide. Ainsi par attaque chlorhydrique, l'azote des aciers est converti en composés ammoniacaux dans les méthodes d'Allen (28), Braune (29) et Tschischewski (30). De Osa (31) qui prétend qu'il peut se former ainsi des oxydes de l'azote, préfère une dissolution du métal dans HgCl_2 vers 300° , méthode reprise par Oberhoffer et Puirowarsky (32), et qui est à rapprocher de celle de Goutal (33) pour le dosage de CO et CO_2 où la dissolution se fait dans le chlorure double de cuivre et de potassium. D'autres plus générales, sont des réactions de voie sèche. C'est ainsi que Guichard (21) a proposé une méthode d'oxydation et une méthode d'ioduration des métaux. La seconde a été appliquée avec succès au micro-dosage des gaz de l'argent par Guye et German (34) à qui l'on doit aussi une méthode de chloruration par le chlorure de nitrosyle.

Parallèlement au côté analytique de la question, le côté *synthétique*, c'est-à-dire

l'absorption de gaz donnés par des métaux purgés, n'a pas tardé à intéresser les chercheurs.

Des *méthodes indirectes*, les premières employées, ramènent ce cas au précédent, en appliquant l'un des procédés de dosage au métal sur lequel le gaz a agi. Gay-Lussac et Thénard (36), Caron (37), Graham (38), Troost et Hautefeuille (39), Berthelot (40), Neuman et Streintz (41), Baxter (42) et divers auteurs (43 à 52) ont ainsi étudié l'action de gaz, hydrogène principalement, sur des métaux. Des variantes de la méthode ont consisté à employer tantôt le métal naissant, c'est-à-dire obtenu par réduction — ou même par pulvérisation cathodique (Rother) — tantôt l'hydrogène naissant, par attaque du métal par un acide (Graham), tantôt à la fois le métal et l'hydrogène naissants, par dépôt électrolytique.

Les auteurs modernes ont toutefois préféré employer des *méthodes directes*, qui permettent de suivre l'absorption du gaz dans des conditions données. Barnbord et Ballard (52), Gutbier et ses collaborateurs (53) ont fait quelques mesures dans ce sens, mais la contribution la plus importante est celle de Sieverts (54). L'appareil dont il s'est servi est un thermomètre à pression constante relié à un matras en silice, contenant le métal, et chauffé au moyen d'un four électrique. Il était donc possible de déterminer les variations d'un volume connu de gaz, correction faite de la dilatation normale. Les absorptions ainsi mesurées se traduisent par des chiffres assez faibles, atteignant rarement le décigramme pour 100 grammes de métal. A pression constante, elles varient linéairement, en croissant le plus souvent, avec la température. Il y a discontinuité marquée au point de fusion, ce qui explique le phénomène bien connu du rochage pendant la solidification. A température constante, elles croissent comme les racines carrées des pressions. Reprenant des idées de Vant'Hoff (118), Sieverts a donné une interprétation de cette dernière loi, en admettant que les molécules gazeuses sont en équilibre de dissociation atomique, et que les atomes se répartissent dans le métal, en suivant la loi d'Henry. C'est ainsi que s'introduit la notion de solubilité de gaz dans les solides. Sans méconnaître l'intérêt de ces conclusions, il est à noter que la plupart des expériences de Sieverts ont été trop rapides. Reprises dernièrement par Iwasé (55), qui s'est maintenu une dizaine d'heures à chaque température, elles ont conduit à des résultats parfois cinq fois plus forts. L'on peut cependant reprocher à Iwasé de n'avoir pas recherché la réversibilité des phénomènes, et ainsi, n'avoir pas exclu l'hypothèse de composés chimiques à faible vitesse de formation.

Un cas particulièrement étudié, a montré que les choses peuvent être en réalité fort compliquées. Nous voulons parler du *système hydrogène-Palladium*. On sait que Graham (38) a le premier remarqué que le Pd peut absorber jusqu'à 982 fois son volume d'hydrogène, et, après avoir cru à une condensation spéciale qu'il qualifia d'« occlusion », s'est rallié à l'hypothèse d'une combinaison chimique PdH. Troost et Hautefeuille (39), essayant alors de vérifier la loi des tensions fixes, ont constaté que la pression qui limite la décomposition de ce Pd hydrogéné, décroît quand on retire de l'hydrogène, pour ne se maintenir effectivement constante que quand le métal en contient moins de 600 fois son volume. Ils en ont conclu que le composé était Pd²H, mais que ce composé était capable de dissoudre du gaz. Un

peu plus tard, Roozeboom et Hoitsema (56) ont fait observer qu'une dissociation à tension fixe ne prouve pas forcément l'existence d'un composé défini, un système triphasé pouvant comprendre deux solutions solides distinctes, tout aussi bien que deux espèces. Leurs expériences ont consisté à mesurer les pressions qui limitent à diverses températures l'absorption de l'hydrogène par des masses croissantes de palladium, et à calculer les quantités de gaz fixées, d'après les dimensions de l'appareil. Leurs résultats se traduisent sur un réseau d'isothermes (OA_iB_i) grossièrement schématisé par la figure 1. Pour toute une zone de concentrations A_iB_i , à chaque température t_i , la tension d'équilibre est bien à peu près fixe ; le système toutefois

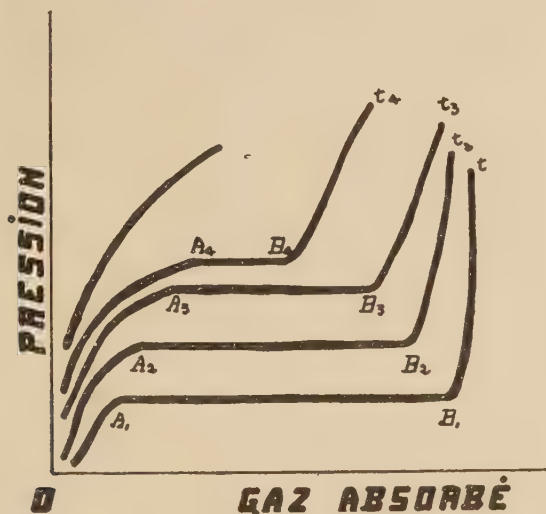


Fig. 1.

est divariant, non seulement aux concentrations supérieures B_i/t_i , déjà remarquées par Troost et Hautefeuille, mais encore aux basses concentrations OA_i . L'univariance A_iB_i pourrait donc résulter simplement de la juxtaposition des solutions solides OA_i , B_iA_i . Et en fait, les auteurs nient l'existence de tout composé défini, dont la teneur soit en A_i , soit en B_i , serait imposée par la formule chimique, et par conséquent indépendante de la température. Pour ce qui est de la nature des solutions solides, ils admettent deux solutions différentes d'hydrogène dans le palladium, après avoir vérifié que des formules de types $[H^2] = K_1 \nu$ ou $[H^2] = K_2 \sqrt{p}$ s'appliquent assez bien sur chaque isotherme, invoquant la loi d'Henry, tantôt pour des molécules et tantôt des atomes d'hydrogène. Ce travail, fort soigné, fournit des critères extrêmement précieux pour traiter des problèmes de ce genre. Toutefois, des mémoires plus récents ont remis en honneur les conclusions de Troost et Hautefeuille. Ne nous occupant que de ceux établis dans le même esprit — renvoyant pour une documentation plus complète à Linde et Borelius (59) —, nous signalerons que Lambert et Gates (57) ont montré avec netteté l'énorme difficulté d'obtenir des équilibres effectifs, mettant en évidence des hystérésis notables, qui dépendent du

processus thermique utilisé. Gillespie et Hall (58) ont prétendu s'en affranchir au moyen d'un processus qu'ils ont imaginé, et ont alors obtenu des points B_i très sensiblement situés sur une même verticale (correspondant exactement à Pd^2H , sauf aux basses températures, où la pression est très faible et la brisure peu nette, et où des effets d'un autre ordre (tels que l'adsorption) peuvent toujours être invoqués.

Quoi qu'il en soit, la complexité de ce cas ne semble pas du tout exceptionnelle : Dans leurs dernières publications, Sieverts et ses collaborateurs (60) ont montré, sans toutefois entreprendre une étude poussée des réseaux, que les hydrures de cerium, lantane, praséodyme, néodyme, zirconium, thorium, vanadium et titane se dissociaient à la manière du palladium hydrogéné. — Si des métaux plus communs n'ont pas encore fourni des résultats identiques, cela tient très probablement à ce que les difficultés expérimentales ont empêché d'explorer tantôt une zone de concentration, tantôt une zone de températures suffisamment étendues. Considérons tout d'abord les hydrures alcalins. Troost et Hautefeuille (39) dont les travaux n'ont pas été repris ne manquèrent pas de faire ressortir leur analogie avec l'hydrure de palladium : les tensions varient rapidement pour une faible extraction d'hydrogène, et se maintiennent fixes ensuite. Cela signifie que les branches isothermes T_iB_i , B_iA_i sont effectives. Toute mesure aux faibles pressions A_iO_i paraîtrait d'ailleurs illusoire, en raison de la grande volatilité de ces métaux. Mais notons que Moissan (61) a rendu compte d'une solubilité de l'hydrure de potassium dans le potassium fondu, ce qui prouve nettement qu'il doit exister des systèmes divariants intérieurs. Examinons les alcalino-terreux. La dissociation de l'hydrure de Ca, CaH^2 , découvert par Moissan (61) a été étudiée par Brönsted (62) au dessous de 740° , et par Maldenaur et Roll Hansen (63) au-dessus. Par extraction d'hydrogène, ces derniers auteurs ont obtenu une univariance nette, jusqu'à une certaine concentration, en deçà de laquelle il s'est produit une chute de tension. Ils conclurent à un sous-hydrure CaH . Mais Kraus et Hurd (64), qui ont repris leurs travaux, ont fait observer l'incertitude de cette interprétation, toujours à cause de la volatilité du métal : tout ce qu'on peut dire, c'est que CaH^2 se détruit en donnant naissance à une phase solide moins riche en hydrogène : l'on ne peut pas préciser sa nature. — Pour les hydrures de Sr et de Ba, nous n'avons que des mémoires assez anciens (65 à 67). La plupart des autres métaux ne donnent pas d'hydrures par action directe. Mais, comme nous l'avons vu précédemment, tous absorbent de petites quantités d'hydrogène, qui sont fonction de la température à pression fixe, et fonction de la pression à température fixe. L'on peut alors se demander si ceci ne correspond pas précisément à des déplacements isobares ou isothermes dans les régions les moins concentrées d'un réseau genre figure 1. Si le point de vue est exact, les hydrures se formeraient soit aux hautes pressions, soit aux basses températures. Rien n'a été tenté dans le premier sens, et aux basses températures toute action directe se trouve complètement paralysée. Mais des procédés indirects ont donné des résultats très probants. Déjà Wurtz (68) avait obtenu et décrit un hydrure de cuivre Cu^2H^2 en faisant agir une solution concentrée de sulfate de cuivre sur de l'acide hypophosphoreux à 70° , réaction confirmée en 1909 par Bougault (69). Plus récemment,

Weichselfelder (70) d'une part. Job et Reich (71), d'autre part, ont mesuré des absorptions d'hydrogène qui correspondraient à des hydrures tels que NiH^2 , CoH^2 , FeH^2 , FeH^6 , CoH^2 en libérant des métaux naissants de complexes organo-métalliques instables, dans une atmosphère d'hydrogène.

Passons maintenant à l'azote. Aucun réseau (ni une seule isotherme complète) du type $\text{H}^2 - \text{Pd}^2$ n'a été présenté jusqu'ici. Toutefois, dans une étude générale qui a consisté à pulvériser des électrodes métalliques dans un bain d'azote liquide (ce qui abaissait très brusquement la température), et à étudier le spectre des poussières obtenues Fischer et Schrötter (72) ont montré que la plupart des métaux peuvent se combiner à ce gaz, quoique seuls ceux des séries verticales de gauche du tableau de Mendeléef donnent des azotures stables. Nous ne nous occuperons que de ceux-ci, en remarquant, en passant, que l'azote n'a pas non plus donné trace de « solubilité » dans le zinc, l'étain, l'antimoine et le cuivre dans les expériences de Sieverts. Ainsi, le Li (73 à 75), le Ca (76), le Mg (77 à 79), l'Al (80, 81) et les terres rares (82), chauffés dans une atmosphère d'azote pur donnent très facilement des composés à valences normales. C'est plus difficile cependant pour le Ti et le V ; la réaction est paresseuse, et ne paraît complète qu'au dessus de 120° : Yukoff (83) obtient bien TiN et Whitehouse (84), VN, mais la formule V^2N , donnée par Muthman, Weiss et Riedelbauch (85), qui ne chauffent qu'au rouge vif paraît douteuse. Pour le Cr. Briegleb et Geuther (77) ont fort bien montré qu'il ne se formait pratiquement que 70 % de l'azoture CrN vers 1000° . Pour le Mn, Prelinger (86) et Wedekind et Veit (87) sont conduits à la formule Mn^2N^2 , qui ne paraît pas répondre à une espèce ; les seconds auteurs obtiennent aussi Mn^7N^2 au rouge blanc. Enfin, le Ni, le Co, le W, le Mo et le Fe se contenteraient de « dissoudre » de l'azote, ce dernier métal ne se combinant pas, même sous 1000 atmosphères (Andrew 88). Pour obvier à la lenteur des phénomènes, l'on a employé des métaux, y compris ceux, ou même des métaux naissants, en distillant leurs amalgames dans l'azote. Ceci a permis de préparer les azotures de Ba, de Sr, de Ca, et de Cr (Maquenne 89, Ferée 90). Par la même méthode, appliquée au Mn, Prelinger 86 a encore obtenu Mn^5N^2 au rouge, tandis qu'Haber et Van Oordt (91) qui ont chauffé leur tube à réaction dans un bain de plomb fondu, sans d'ailleurs donner d'indication exacte de température, auraient abouti à Mn^3N^2 .

Quoique moins aisément que les hydrures, les azotures sont tous dissociables, et cela d'autant plus que l'on s'éloigne des alcalins. Or c'est seulement pour les azotures peu dissociables que la loi des tensions fixes paraît se vérifier convenablement : Ainsi, la dissociation de Ca^3N^2 a été étudiée, par la méthode statique habituelle, par Kraus et Hurd (64), et au moyen d'une méthode de courant gazeux par Leu (92) (1). Mentionnons encore, mais avec quelque réserve, Slade et

(1) Au moment où nous achevons la rédaction, MM. Dutoit et Schnorf publient (*C. R.*, 187, 300 1928 un mémoire critiquant les mesures de Kraus et Hurd et de Leu. Sans entrer dans les hypothèses des auteurs, au sujet desquelles tout élément d'appréciation nous fait défaut, nous retenons que les tensions du calcium azoturé, qui ne sont pas fixes, ne paraissent pas se rapporter à un même azoture défini.

Higson (93) qui se sont contentés de mesurer les tensions qui limitent l'absorption de l'azote par le V, le Bo et le Ta, aux environs de 1200° . Seul Yukoff (83) a tenté une étude cohérente, encore que très superficielle, de la dissociation des azotures de chrome et de manganèse. Il conclut nettement à la divariance complète. Pour le manganèse, cela n'aurait rien d'étonnant si l'on songe à la diversité des formules proposées. Cela trouve d'ailleurs aussi une confirmation dans le travail de Tschichewski (30) : en chauffant une heure exactement à une série de températures croissantes, des échantillons de manganèse dans un courant d'azote, on obtiendrait des courbes d'absorption, qui croissent, passent par un maximum et décroissent régulièrement. Ceci est impossible à expliquer par de simples considérations cinétiques. Remarquons que le même auteur a montré dans des expériences à rapprocher de celles de Braune (2), que des mélanges d'« azotures » et de métaux chauffés à 1550° , donnent une masse métallique homogène où l'azote est uniformément réparti, et ceci, faisant conclure à une solubilité possible des « azotures » dans les métaux, expliquerait la divariance.

C'est à tort, croyons-nous d'autre part, que l'on considère généralement la façon spéciale dont les métaux s'azotent dans l'ammoniac, comme due à la grande activité de l'azote naissant. Bien des faits observés sont en contradiction formelle avec cette manière de voir : Ainsi, le Mn donne aisément « Mn^3N^2 » dans un courant d'ammoniac (86,94) mais « Mn^3N^2 » se détruit en « Mn^5N^2 » dans un courant d'azote à la même température (Wedekind et Veit 87). Si le fer absorbe des quantités très appréciables d'azote jusqu'à 800° (95 à 104) dans un courant d'ammoniac — conduisant à la formule empirique « Fe^2N » vers 500 —, ce dernier produit se décompose dans l'azote (Tschichewski 30). En réalité, l'on se trouve là en présence de systèmes très complexes, si l'on admet la solubilité des produits de la réaction dans le métal ; l'ammoniac agit à la fois par son hydrogène et son azote, et l'on peut avoir à l'équilibre une seule phase métallique contenant de l'hydruure et de l'azoture dissous en présence d'azote, d'hydrogène et d'ammoniac non dissocié. L'on calculerait facilement que ces systèmes sont trivariants. A une température fixe et une pression déterminée, le rapport $\frac{\text{métal}}{\text{azote}}$ est donc fonction du rapport, $\frac{[P_{NH_3}]^2}{[P_{H_2}]^3}$ par exemple. C'est probablement ce qu'ont voulu montrer Noyes et Smith (105) dans le cas du fer mais nous avouons que l'ensemble de leur mémoire basé sur une prétendue réaction d'équilibre $2Fe_3N + 3H_2 \rightleftharpoons 2Fe + 2NH_3$ — alors qu'au dire même des auteurs le fer pur a disparu — nous a paru bien confus.

Dans la plupart des cas, les composés métalliques des autres gaz simples sont beaucoup trop stables pour que l'on puisse étudier leur dissociation dans un intervalle de concentrations. Rappelons toutefois la propriété bien connue qu'a l'Ag de « dissoudre » l'oxygène sous la pression atmosphérique, alors qu'il pourrait donner réversiblement les oxydes Ag^2O , Ag^4O sous des pressions supérieures à 15 atmosphères (Le Châtelier 106, Guntz 107). Le simple rapprochement de ces faits prouve l'existence de branches isothermes OA_i , A_iB_i (voir fig. 1) sur le réseau complet de dissociation.

Quant aux gaz composés, ils peuvent agir de tant de manières différentes, qu'il

est difficile de les prendre pour sujet d'étude, du point de vue qui nous intéresse. Un simple exemple : Charpy (108) a montré la carburation et l'oxydation simultanées du fer, du chrome et du manganèse par l'oxyde de carbone ou l'acide carbonique. Des réactions analogues sont possibles avec n'importe quel métal.

Résumons-nous. Malgré le peu d'études vraiment complètes dont nous disposons, un très grand nombre de faits particuliers, qui paraîtraient paradoxaux si l'on raisonnait en « chimiste pur », se trouvent convenablement expliqués en admettant que la plupart des réactions entre gaz et métaux, se ramènent en somme au type hydrogène-palladium. Ainsi, *les métaux pourraient toujours absorber des quantités de gaz, en étroite relation avec les facteurs physiques, et ce n'est que dans des conditions très particulières qu'une espèce définie pourrait apparaître*. En dehors de ces conditions — et dans les cas où l'on n'a pas fait un abus véritable des formules chimiques —, l'on a tantôt parlé de « solution de gaz » et tantôt de « solubilité d'un composé défini », réservant de préférence la première appellation aux cas de faibles absorptions. Nous nous efforcerons de démontrer plus tard, que la distinction est toute artificielle.

Cette conception générale, peut-être a-t-elle un caractère quelque peu prématuré ? — Nos recherches personnelles, toutefois, vont apporter un certain nombre de résultats qui la confirment.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES MOYENS DE TRAVAIL

I. — *Matières premières*

Nous nous sommes servis de métaux d'origines diverses, correspondant à différents états de division.

Les métaux fondus utilisés ont été : 1^o du chrome et du manganèse préparés au four électrique par la méthode de Moissan ; 2^o du chrome et du manganèse alu-

minothermiques provenant des aciéries de Genevillers. Le dosage du chrome a été effectué volumétriquement par la méthode au sel de Mohr, après attaque des échantillons pulvérisés au moyen d'acide sulfurique au 1/4 et peroxydation de la solution par du bioxyde de sodium à l'ébullition. Nous avons ainsi trouvé 98,3 ($\pm 0,3$) pour le chrome Moissan et 99,5 ($\pm 0,3$) pour le chrome aluminothermique. Le dosage du manganèse a été effectué également volumétriquement par la méthode de Knorre, modifiée par Geloso (109), après attaque des échantillons au moyen d'acide sulfurique au 1/10. Nous avons ainsi trouvé 96,5 ($\pm 0,2$) pour le Mn Moissan et 96,9 ($\pm 0,3$) pour le Mn aluminothermique. L'intérêt de ces deux méthodes, est qu'elles écartent automatiquement du dosage les éléments étrangers. Pour les métaux aluminothermiques, les teneurs en ces derniers sont les suivantes :

Chrome aluminothermique.....	$\left. \begin{array}{l} \text{Si} = 0,34 \% \\ \text{S} = 0,02 \\ \text{Fe} = 0,23 \\ \text{Al} = 0,11 \end{array} \right\}$
Manganèse aluminothermique.....	$\left. \begin{array}{l} \text{Si} = 1,2 \% \\ \text{Fe} = 1,7 \\ \text{Al} = 0,25 \\ \text{P} = 0,17 \end{array} \right\}$

Nous avons également eu entre les mains deux chromes électrolytiques. L'un préparé par M. Ducru⁽¹⁾, en électrolysant une solution de bichromate de potassium, d'alun de chrome et d'acide sulfurique avec une densité de courant qui, en 15 heures a varié de 9.4 à 12 ampères par décimètre carré, et en traitant le dépôt à l'acide azotique. L'autre, d'origine allemande, et dont nous ignorons les conditions exactes, nous a été confié par M. Voisin, directeur du service technique de la Société Marret, Bonnin, Lebel et Guieu. Le premier a donné 100 % à l'analyse et était bien doué d'éclat métallique ; le second qui a donné 99,7 se présentait sous forme de petits grains ayant un reflet jaune, que M. Ducru a attribué au dépôt d'une pellicule de chromate de chrome, se produisant quelquefois, ce qui justifie le traitement à l'acide nitrique.

Métaux fondus et métaux électrolytiques ont été pulvérisés soigneusement au mortier d'Abbiich et passés au tamis N° 200. Examinés au microscope micrométrique les grains avaient un diamètre moyen de 0 mm. 1 ($\pm 0,03$).

Il a été préparé du fer réduit en portant à 800° un tube de porcelaine contenant une nacelle chargée d'oxyde ferrique pur, dans un courant d'hydrogène desséché sur une colonne de P₂O₅. Il a été vérifié par pesées que la réduction était bien complète.

Enfin nous avons étudié un certain nombre de métaux pyrophoriques, obtenus par distillation de leurs amalgames dans le vide. La méthode la plus simple pour obtenir des amalgames des métaux du groupe du fer est le procédé électrolytique. De nombreuses données dans ce sens se trouvent dans Moissan (110), Luckow (111), Guntz (112), Ferée (90), Smith (113), Myers (114), Cohen et Kettembeil (115). Il

(1) Nous saisissons l'occasion qui nous est offerte pour remercier le général Ducru, de tout l'intérêt affectueux qu'il nous a témoigné au cours de ces recherches.

est vrai que les conditions de rendement ne paraissent pas avoir été beaucoup étudiées, et que, d'autre part, les formules de composés proposées sont par trop empiriques. Pour ne pas sortir du cadre de nos recherches, nous nous sommes bornés à constater que l'alliage des métaux au mercure, était souvent très facile dans les conditions les plus diverses. Ainsi une solution de sulfate ferreux, électrolysée par erreur en courant alternatif, n'en a pas moins donné de l'amalgame. L'appareil utilisé est schématisé sur la figure 2. Comme les fortes densités de courant sont en général recommandées, nous nous sommes servis d'un entonnoir de 1 litre dont le fond a 1 centimètre de diamètre intérieur. Ce fond C est bouché au moyen de liège,

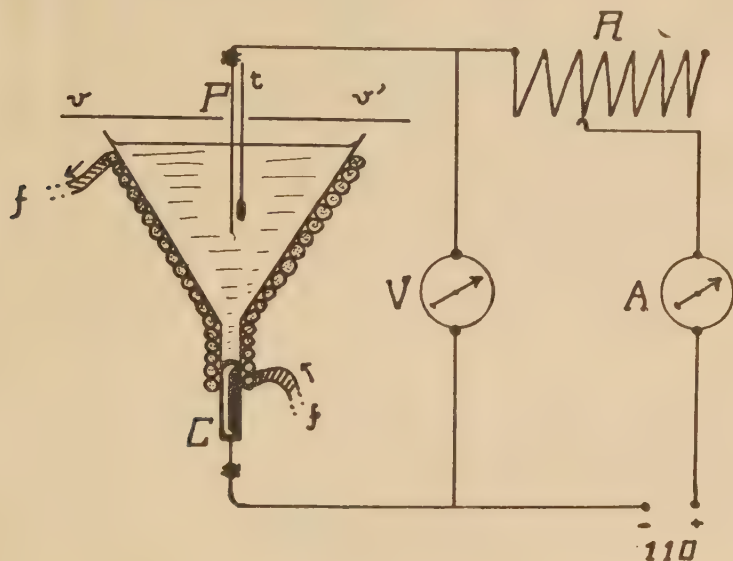


Fig. 2.

traversé par un fil de fer qui amène le courant, et est rempli de 15 cm³ de mercure. La surface cathodique ainsi définie est donc de 0 cm²,8. L'anode est constituée par un fil de platine P ; le serpentin de plomb f, parcouru par une circulation d'eau, empêche un échauffement par trop grand ; la température relevée sur le thermomètre t — et qui a été en général voisine de 40° — s'est montrée sans grande influence. Les plaques de verre v , v' empêchent l'évaporation. Le courant employé, dont l'intensité est donnée par l'ampèremètre A est du 110 volts continu, rhéosté en R. La tension aux bornes est lue sur le voltmètre V. Le tableau suivant résume les expériences qui ont été faites dans ces conditions. Les poids d'amalgame indiqués correspondent aux produits séparés par passage à travers une peau de chamois, du mercure cathodique transvasé et pressé à la main. Ces amalgames sont très altérables, et noircissent rapidement à l'air, principalement ceux de fer et de manganèse. Aussi a-t-il été indispensable, dans toute expérience où ils entraient, de les préparer au dernier moment et de les introduire très rapidement dans l'appareil. Enfin, les analyses ont été faites par calcination à l'air d'une masse connue d'amal-

game. Nous avons admis qu'il se formait du Fe^2O^3 dans le cas du fer, du Mn^3O^4 pour le manganèse et du Cr^2O^3 pour le chrome.

Préparations et analyses d'amalgames

Mercure cathodique $v = 15 \text{ cm}^3$

Amalgame préparé	Bain	Tension aux bornes	Densité de courant	Durée	Masse d'amalgame obtenue	Prises d'essais pour analyse	Poids d'oxyde obtenu par calcination	Métal % dans l'amalgame
de Fer	$\text{SO}^4\text{Fe} \cdot 7 \text{ Aq} = 150\text{g}$ $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ conc.} = 50^{\text{cc}}$ $\text{H}^2\text{O} = 750^{\text{cc}}$	20 v.	3,2 amp/cm ²	4 heures	20 g.	4 g. 5 3 g. 8	0 g. 436 0 g. 368	6,8
de Chrome	$\text{CrCl}^3 \cdot 6 \text{ Aq} = 100\text{g}$ $\text{HCl conc.} = 50^{\text{cc}}$ $\text{H}^2\text{O} = 750^{\text{cc}}$	34 v.	3 amp/cm ²	5 heures	21 g.	8 g. 337 2 g. 55	0 g. 870 0 g. 266	7,13
de Manganèse	$\text{MnCl}^2 \cdot 4 \text{ Aq} = 100\text{g}$ $\text{HCl conc.} = 50\text{g}$ $\text{Aq} = 750\text{g}$	24 v.	2,8 amp/cm ²	2 heures	60 g.	4 g. 52 7 g. 91	0 g. 269 0 g. 470	4,28

Nos premières expériences nous ayant mis en évidence une forte tendance à l'agglomération des métaux, bien au-dessous de leur point de fusion, nous y avons remédié chaque fois que cela était possible, en mêlant à la poudre métallique 0 gr. 04 de silice pure précipitée. Cette silice a été obtenue en débouchant dans une grande capsule d'eau un tube de SiCl^4 , en évaporant à sec au bain-marie, et en calcinant 8 heures au four Perrot le résidu.

II. — Description de l'appareil

La plupart de nos expériences ayant consisté en mesures de volumes gazeux, et en mesures de pression, un même appareil que schématise la figure 3 a été monté à ces fins.

L'azote employé provient d'une bombe N. Le barbotteur B à acide sulfurique commence le séchage et permet d'apprécier le débit. La colonne de cuivre C, portée au rouge par une rampe à gaz, fixe les petites quantités d'oxygène que l'azote peut contenir; g_1 et g_2 sont deux joints au mastic golaz assurant l'étanchéité du tube de porcelaine contenant la tournure. Le séchage est terminé par la colonne P à anhydride phosphorique. Le robinet ρ_2 , sur une planchette de manœuvre, règle l'introduction d'azote.

Le vide est effectué par une trompe à condensation de mercure du type Langmuir. Le primaire est relié soit à un groupe Gaiffe-Gallot Pilon G.G.P. quand il ne s'agit que de retirer l'air contenu dans l'appareil, soit à une pompe à mercure de Geissler G, quand il est nécessaire de recueillir les gaz. Le manomètre à

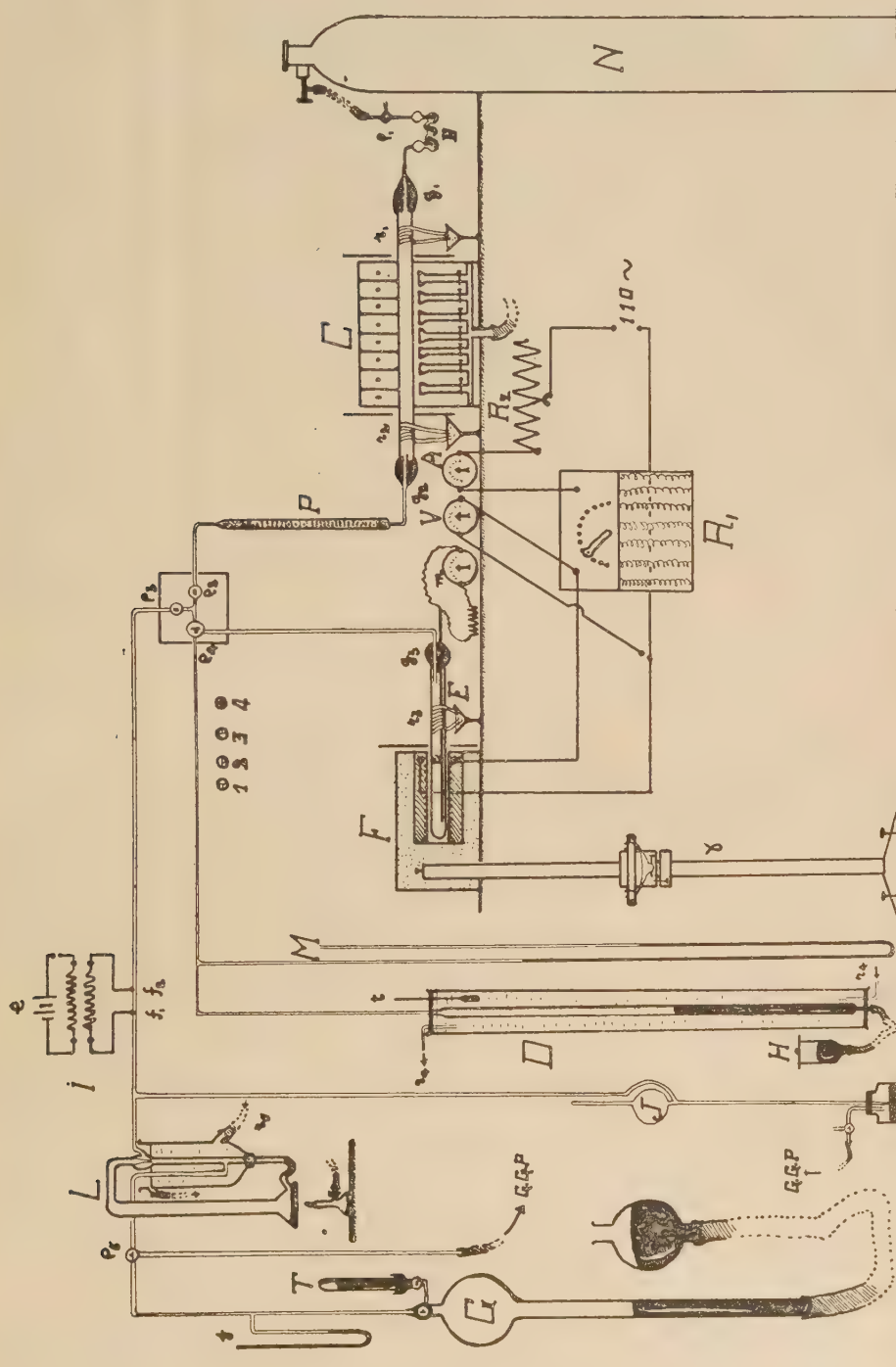


Fig. 3.

mercure j indique le vide préliminaire. La jauge de Mac Léod J permet de mesurer le vide définitif. L'aspect de la décharge d'une bobine d'induction I excitée par deux accumulateurs e , jaillissant entre deux électrodes de platine. f_1 , f_2 soudées à 10 centimètres de distance, dans l'appareil, donne d'ailleurs une idée rapide de ce vide, le $1/000^{\circ}$ de millimètre correspondant à la disparition de toute décharge. Le robinet à trois voies ρ_5 relie la trompe à condensation, soit à la pompe de Geisler, soit au groupe G G P. par un caoutchouc à vide. Le robinet ρ_3 sur la planchette constitue la prise de vide.

Les températures requises sont obtenues à l'aide d'un four à résistance F dont le fil, de 2 mètres de long est enroulé en une hélice intérieurement apparente dans un enduit d'alundum, constituant un cylindre de 10 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre intérieur. Pour les températures inférieures à 1050° , le fil est en alliage R.N.C. de 0 mm. 7 de diamètre. Pour les températures supérieures, c'est un fil de platine de 0 mm. 4. Dans ce cas, le fil est séparé de l'alundum par une brasure de magnésie, facilement friable permettant la récupération en cas d'accident. Le four est calorifugé par de l'amiante maintenue par un cylindre réfractaire extérieur. Le courant employé est le 110 volts $\sim$ du secteur, convenablement rhéosté en R_1 (rhéostat à manette) et R_2 (rhéostat à curseur). L'ampèremètre A donne l'inten-

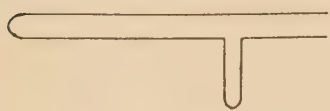


Fig. 4.

sité et le voltmètre V la différence de potentiel aux bornes. Les métaux à étudier sont contenus dans un tube de silice vitreuse E, fermé à une extrémité et pénétrant dans le four sur une longueur de 10 centimètres à partir de cette extrémité. Ce tube a 35 centimètres de longueur au total, et a été choisi de diamètres différents suivant les expé-

riences. Pour étudier les métaux pyrophoriques, il lui a été soudé latéralement un petit appendice vertical (fig. 4, où le mercure distillant de l'amalgame venait se rassembler. Dans ce cas, l'ensemble du four et du tube laboratoire étaient inclinés au moyen d'une brique plate, ce qui facilitait l'écoulement. Un masticage g_3 relie E au robinet à trois voies ρ_4 sur la planchette de manœuvre. Enfin, r_3 est une bande épaisse de papier filtre entourant le tube et plongeant dans une capsule d'eau, par ses extrémités, ce qui porte rapidement à la température du laboratoire, le gaz extérieur au four.

Les températures sont repérées au moyen d'un couple c , platine platine-rhodié 5 % en connection avec un millivoltmètre m de 333ω de résistance, une bobine de 500ω constituant une résistance de ligne supplémentaire. L'étalonnage a été effectué au moyen de 7 points : température ambiante 20° , ébullition de l'eau 100° , ébullition du naphthalène 218° , ébullition du soufre 444° , fusion du chlorure de sodium 800° , fusion du cuivre dans le vide 1083° , fusion du platine (soudure) 1753° . L'une des branches est isolée grâce à un mince tube de silice opaque et l'ensemble protégé par un tube de silice transparente de 3 millimètres de diamètre, fermé à un bout, et pénétrant dans le tube E jusqu'au niveau du métal.

Le dispositif de mesures consiste en principe en un thermomètre à gaz à pression constante, différant cependant du modèle classique en ce qu'un mano-

mètre à mercure à air libre M est soudé séparément au sommet du tube gradué D. Cela dispense de la branche étroite de l'habituel tube en Y, et cela permet de réaliser sans tâtonnements une pression déterminée car il suffit de calculer les déplacements à faire subir à un seul ménisque, l'autre se déplaçant de quantités égales. Le manomètre M est un tube de 1mm,5 de diamètre. Le tube D a 230 cm³ de vol. et est gradué en 1/2 cm³. Le manchon réfrigérant r_4 uniformise la température du gaz, qui est indiquée par le thermomètre t gradué en 1/10 de degrés. Enfin la manœuvre du réservoir à mercure H permet de maintenir la pression constante.

La jonction du mesureur au robinet p_4 est assurée par un tube de 1 centimètre de diamètre. Les variations de la température du laboratoire, affectant les gaz de ce tube, et de la partie extérieure de E, auraient naturellement pu entraîner d'assez fortes erreurs sur les mesures de volume. C'est pourquoi, dans la plupart des travaux de ce genre l'on a fait grand usage de tubes de jonction en capillaire. Nous en avons quant à nous systématiquement évité l'emploi, tout à fait d favorable à la réalisation de vides poussés, ainsi qu'il résulte des théories de Knudsen (116). Et nous avons tourné la difficulté, en ramenant à 0° pour chaque mesure et d après la température du laboratoire, la somme des volumes des canalisations affectées.

III. — Mesure des gaz absorbés par les métaux à pression fixe

(Techniques, procédés de calcul, étalonnages, erreurs)

Dans tout ce qui suit, nous appellerons :

- ε_1 le volume en cm³ compris entre le robinet p_4 et le sommet du mesureur D.
- ε_2 le volume en cm³ compris entre le robinet p_4 et le niveau de la réfrigération du tube E.
- η le volume en cm³ de la partie chauffée du tube E.
- t la température centigrade du matras, maintenue constante durant une expérience.
- θ la température centigrade du manchon r_4 .
- θ' la température centigrade du laboratoire.
- v le volume de gaz à la température θ ou directement en cm³ sur le mesureur D.

v_0 le même volume ramené à 0° par la formule $v_0 = \frac{v}{1 + \alpha\theta}$.

$|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|_0$ le volume en cm³ du gaz à la température θ' , ramené à 0° par la formule :

$$|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|_0 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{1 + \alpha\theta'}.$$

V la somme $v_0 + |\varepsilon_1 + \varepsilon_2|_0$

$\Delta V = f(t)$ le volume d'azote dilaté, ramené à 0°, quand sous la pression constante de 760 millimètres, le tube est porté de la température de 20° à la température t .

τ , le temps en heures depuis le début de l'expérience.

Le volume de gaz absorbé à t^0 au bout du temps τ est évidemment :

$$V_{(\tau=0)} - V_{(\tau=\tau_i)}$$

V étant calculé comme il est dit plus haut.

La seule difficulté est de connaître V à l'instant zéro sans être gêné par l'absorption commençante.

A cette fin, il a d'abord été calculé le volume :

$$V' = v_0' + \frac{\varepsilon_1}{1 + \alpha\theta'},$$

de l'azote contenu dans le mesureur et l'espace ε_1 , le robinet ρ_4 dans la position 3, vide maintenu dans le matras. L'instant choisi pour origine a été celui où, ensuite, ρ_4 rapidement tourné dans la position 1, faisait communiquer E avec D. Il est alors aisé d'avoir :

$$V_{\tau=0} = V' - \frac{\varepsilon_2}{1 + \alpha\theta'} - \frac{\eta}{1 + \alpha\theta'} + \Delta V.$$

A part quelques modifications apportées dans l'étude des métaux pyrophoriques, et décrites plus loin, voici donc comment d'une manière générale, nous avons opéré.

Le robinet ρ_4 dans la position 3 enferme une certaine quantité d'azote pur dont le mesureur a été préalablement rempli. Une masse m de métal tamisé et dégazé est mêlée à 0 gr. 04 de silice pulvérulente et introduite dans le matras. Le joint g_3 est remastiqué, et le couple Langmuir G. G. P., mis en action. Sitôt le $1/1000$ de millimètre obtenu, le four F est progressivement porté à la température t° . Le gaz est mis sous la pression de 760 millimètres par la méthode indiquée au § II, en s'aidant du cathétomètre. θ , θ' , v' , sont relevés. Le robinet ρ_4 est alors vivement tourné dans la position 1, tandis que, suivant les cas, le chronomètre est déclenché ou l'heure simplement notée. v , θ et θ' sont ensuite déterminés de même à des instants connus, et l'expérience est arrêtée quand l'absorption calculée ne varie plus que d'une façon négligeable.

La technique employée dans l'étude des métaux pyrophoriques a été un peu plus délicate. Le métal est introduit dans le tube E, sous forme d'amalgame fraîchement préparé, rapidement séparé à la peau de chamois et pesé. La masse de métal calculée d'après le tableau précédent a toujours été vérifiée après chaque expérience par une analyse directe à l'état d'oxyde. Le vide est fait dans l'appareil aussi vite que possible, pour éviter l'altération à l'air, le four F mis en circuit et l'amalgame distillé en maintenant la température aux environs de 420° ($\pm 20^\circ$) durant deux heures exactement. Pour empêcher l'agglomération du métal, le four est alors éloigné du matras par un déplacement horizontal, et il est porté séparément à une température légèrement supérieure à t° , repérable au moyen d'un couple auxiliaire. Remis ensuite dans sa position initiale, il peut communiquer brusquement cette température au métal, tandis que le robinet ρ_4 est tourné et le chronomètre déclenché.

Pour effectuer les calculs indiqués, il faut connaître ε_1 , ε_2 , η et la relation $\Delta V = f(t)$.

ε_1 a été déterminé en remplissant cet espace d'air sous la pression atmosphérique, réservoir H au niveau du sommet de D, puis, une fois H redescendu, avec ρ_4

dans la position 3, en faisant le vide et mesurant sur la cuve à mercure l'air recueilli.

ε_2 a été déduit de la différence $(\varepsilon_2 + \eta) - \eta$, après détermination d' $(\varepsilon_2 + \eta)$ par extraction dans le vide, comme pour ε .

η a été déterminé par jaugeage préliminaire, en pesant la masse d'eau distillée remplissant ce volume.

Les valeurs suivantes sont des moyennes :

$$\varepsilon_1 = 2 \text{ cm}^3 (\pm 0,05) ; \quad \varepsilon_2 = 35 \text{ cm}^3 (\pm 0,1) ; \quad \eta = 11 \text{ cm}^3 (\pm 0,05).$$

La relation $\Delta V = f(t)$ n'est pas calculable, la distribution des températures dans la partie chauffée de E étant assez complexe. Cette relation a donc été déterminée dans une expérience préliminaire, en absence de tout métal. Nous ne reproduisons pas ici le graphique obtenu.

Nous allons maintenant analyser les causes d'erreurs qui peuvent entacher les volumes ainsi mesurés ; il est bien entendu qu'il ne s'agit là que d'erreurs résultant de la méthode, diverses expériences dans les mêmes conditions apparentes, pouvant fort bien diverger pour des raisons propres au phénomène lui-même (inégalité des surfaces réelles etc.), c'est justement pour apprécier la concordance, que l'étude des erreurs est indispensable.

Nous pouvons commettre :

une erreur $\delta_1 v \leq 0 \text{ cm}^3, 05,$

sur le volume v , apprécié en s'aidant du cathétomètre ;

une erreur $\delta_2 v \leq \frac{(v + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + r_1) \delta p}{p} < 10^{-4} v,$

résultant d'une incertitude de 0 mm. 1 sur la pression de 760 millimètres réalisée dans l'appareil ;

une erreur $\delta_3 v \leq \frac{v \delta \theta}{\theta + 273} < 2 \cdot 10^{-4} v,$

résultant d'une incertitude de 0°,05 sur θ ;

une erreur $\delta_4 v \leq \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \delta \theta'}{\theta' + 273} < 0,03,$

résultant d'une incertitude de 0°,25 sur la température θ' ;

une erreur $\delta_5 v \leq \frac{r_1 \delta t}{(273 + t)} < \frac{55}{2 \cdot 3 + t} < 0,07,$

résultant d'une incertitude de 5° environ sur la fidélité des indications du couple, à quoi correspond une dilatation plus ou moins grande de l'azote du matras ;

une erreur $\delta_6 v$ imputable au gaz dégagé ou absorbé par les substances étrangères, et qui peut atteindre jusqu'à 0 cm³ 4 comme on peut le calculer d'après les résultats du § VI la masse de silice pulvérulente mêlée au métal et la surface chauffée du tube E dont le diamètre est de 1 cm., 2.

Il y a lieu de remarquer que le calcul d'une quantité d'azote fixée résulte de quatre déterminations : trois (compte tenu de l'expérience préliminaire), pour avoir

V' à l'instant ν une pour avoir V l'instant τ considéré. Toutefois, il ne faut pas multiplier par 4 la somme des erreurs précédemment calculées : les erreurs $\delta_5\nu$ et $\delta_6\nu$ n'affectent que deux m. sûres, et l'erreur $\delta_6\nu$ demeure certainement de même signe dans les expériences en absence et en présence de métal. Il en résulte que :

$$\begin{aligned} \delta(V_{\tau=0} - V_{\tau=\tau_i}) &\leq 4(\delta_1\nu + \delta_2\nu + \delta_3\nu + \delta_4\nu) + 2\delta_5\nu + \delta_6\nu \\ &< 0,9 + 3 \cdot 10^{-4}\nu < 1 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Pour une absorption de l'ordre de 50 cm³, la précision serait donc d'environ 2 0/0.

IV. — *Mesure des tensions de dissociation*

(techniques, procédés de calcul, étalonnages, erreurs)

Dans les premières expériences, nous nous étions servis du dispositif de mesures tel qu'il est représenté sur la figure 3, les pressions étant calculées par les différences de lectures du cathétomètre sur le manomètre M compte tenu de la pression atmosphérique H. Par la suite, nous avons reconnu la nécessité absolue de réduire au minimum l'espace nuisible. Nous nous sommes alors servis d'un tube E de 0 cm. 6 de diamètre intérieur et de 20 centimètres de long, auquel venait se fixer latéralement un tube de verre l de 1 mm. 8 de diamètre, plongeant par son extrémité libre, dans du mercure et comprenant environ 80 millimètres verticaux. Tout contre cette partie verticale, et plongeant dans le même mercure, il avait été disposé un tube barométrique b de 2 cm. 5 de diamètre, comme cela est représenté sur la figure 5. Durant les expériences, le robinet p_4 était alors placé dans la position 4; il n'était tourné en 3 que pour extraire un volume connu d'azote.

La pression dans l'appareil est donnée directement par la différence des deux lectures h_1 , h_2 sur b et l , ramenée à 0° d'après les tables de Delcros. Il faut toutefois lui faire subir une correction relativement importante, pour tenir compte de l'effet capillaire. Les tables de Delcros ne renseignent pas quand le diamètre est inférieur à 4 millimètre; extrapolées, elles conduiraient à des corrections absurdes. Dans un étalonnage préliminaire, nous avons donc comparé les indications de l avec celles d'un tube l' de même diamètre que b , plongeant inférieurement dans le même mercure, et relié momentanément à l'appareil. Cela nous a permis de construire la courbe de corrections de capillarité en fonction de la flèche F du ménisque; ces corrections, loin d'être négligeables sont de l'ordre de 3 mm. 5, et peuvent être considérées comme satisfaisantes à 0 mm. 1 près environ. On peut admettre que, dans l'ensemble, chaque mesure de pression p n'est pas entachée d'une erreur supérieure à 0 mm. 2.

A toute mesure de pression, nous avons fait correspondre la concentration globale en azote sur le corps solide étudié, Appelons encore :

- ϵ_2 le volume en cm³ compris entre p_4 et le niveau de la réfrigération sur E sous la pression atmosphérique H.
- m la prise d'essai en milligrammes.
- m_N la masse en milligrammes de l'azote contenu dans cette prise.

en tenant compte de l'ascension du mercure dans le tube l' . ε_2 et η ont été mesurés comme dans le § III et ont donné les valeurs :

$$\varepsilon_2 = 19,5 (\pm 0,1); \quad \eta = 2,2 (\pm 0,05).$$

Dans la plupart des cas, nous avons simplifié la dernière formule précédente, en adoptant pour $\frac{1,293}{1 + \alpha t}$ et $\frac{1,293}{1 + \alpha t}$ des valeurs moyennes, et avons fait usage de l'expression :

$$m_a = (18,6 + 0,0023 p) \frac{p}{760}$$

qui donne des valeurs approchées à 0,2 près, pour des températures t' comprises entre 21 et 27° et des températures t comprises entre 680 et 1030°, compte tenu des pressions p mesurées qui ont rarement dépassé 400 millimètres.

Avec quelle précision peut-on espérer avoir M ? Nous avons :

$$\delta M \leq \frac{100 \delta m_N}{m_M} + \frac{(\delta m_e + \delta m_a) 100}{m_M}.$$

Le premier terme est la précision sur l'analyse de la substance initiale ; environ 0,1. Pour le 2^e terme, nous prendrons $\delta n_e \leq 0,05$, $\delta n_a \leq 0,2$, $m_M > 250$. D'où : $\delta M < 0,2$. Il y aurait lieu toutefois de considérer aussi une absorption ou un dégagement possible d'azote par la partie chauffée du tube de silice : la surface en a été réduite à dessein, et l'erreur ne peut pas dépasser 0,1 sur m_a . En définitive : $\delta_M < 0,25$.

Il faut bien remarquer cependant que dans ce genre d'études, c'est l'incertitude sur la température t qui risque d'avoir les répercussions les plus grandes. Si l'on tient compte d'une part de la fidélité du couple et du millivolmètre, et d'autre part des petites variations possible d'un point à l'autre de la masse chauffée, il est difficile d'admettre que les températures sont connues à plus de 7° près.

V. — Analyse des gaz

Les gaz dégagés dans le vide, soit par les métaux à étudier, soit (à titre de contrôle) par les produits azotés, ont été recueillis au moyen de la pompe de Geissler et analysés sur une cuve à mercure de Doyere.

Voici, d'une manière générale, comment nous avons conduit ces expériences : Une masse m de substance est introduite dans le tube E, préalablement dégazé pour son compte, et ouvert à l'air le temps strictement nécessaire. Le joint g_3 est remastiqué et le vide de 1/1000 millimètre réalisé. Le robinet ρ_4 est ensuite tourné dans la position 1 et l'appareil abandonné une nuit à la température ambiante. Le vide est alors refait complètement sans recueillir de gaz, puis le four F, porté à une série de températures croissantes, en entretenant le préliminaire au moyen de la pompe de Geissler. A des intervalles connus, les gaz sont recueillis, et mesurés dans des tubes T gradués suivant les cas en 1/10 cm³ (ce qui permet

d'apprécier le $1/20$), ou en $1/50$ cm³ (ce qui permet d'apprécier le $1/100$). La température n'est augmentée que quand, durant deux heures au moins, le dégagement est devenu inférieur au $1/10$ cm³. La totalité du gaz est analysée à la fin de chaque expérience. Pour cela, elle est fractionnée en deux au moyen d'une pipette de Doyere. Dans la première fraction, CO² est dosé au moyen d'une pastille de potasse, puis O² au moyen d'un grain d'acide pyrogallique fondu. Dans la deuxième fraction, il est ajouté un volume connu d'oxygène, la contraction eudiométrique est mesurée, ainsi que l'absorption ultérieure par une pastille de potasse. Des calculs simples donnent ainsi CO², O², H², CO. Les gaz non absorbables ont été considérés comme de l'azote.

L'approximation sur les volumes gazeux recueillis, est certainement supérieure au $1/10$ cm³, même si l'on ne fait aucune correction spéciale de calibrage et de dilatation du verre. En fait, ces corrections nous ont paru inutiles, car la concordance entre diverses expériences dans les mêmes conditions apparentes, ne s'est souvent trouvée vérifiée qu'à 7 % pres environ. Si nous nous sommes inquiétés parfois, du $1/100$ cm³, ce n'est qu'à titre comparatif pour nous rendre compte d'une croissance relative.

Les erreurs sur les analyses peuvent être beaucoup plus considérables. Par exemple une quantité de CO², dosée sur 3 cm³ résulte de deux mesures à $1/20$ cm³ chacune et peut donc être affectée d'une erreur de 0 cm³, 1, ce qui correspond à $\pm 3,3$ sur le pourcentage calculé. Augmenter la précision par des méthodes plus ou moins inspirées de la micro-analyse, sortait toutefois du but de ce travail.

Enfin, chaque fois que les produits azotés obtenus étaient attaquables par un acide, nous avons contrôlé leur teneur par un dosage d'azote ammoniacal. Ces dosages s'effectuent simplement, dans un appareil de Schlœsing, par la méthode habituelle. Les liqueurs titrées ont été suivant les cas des liqueurs environ N/10 ou environ N/100.

VI. — *Etude de la silice comme substance inerte*

(gaz dissous, perméabilité, réactions sur les métaux)

Nous avons d'abord étudié les gaz dégagés par les tubes de silice vitreuse. Pour cela nous avons soumis au traitement thermique dans le vide un tube vierge, avec lequel nous avons ultérieurement poursuivi nos expériences. Voici ses caractéristiques :

Diamètre intérieur	1 cm. 8
Epaisseur	0 cm. 1
Longueur chauffée	10 cm.
Surface chauffée	60 cm ² (en assimilant le fond à une calotte)

La présence d'une certaine quantité d'eau — que la pompe de Geissler ne permet pas de recueillir — était évidemment très probable. Pour la mesurer, nous avons refroidi une partie de la canalisation au moyen d'une gouttière contenant de la neige carbonique, pendant toute la durée de l'expérience. Nous avons ensuite laissé l'humidité condensée se vaporiser dans un volume connu, avec le robinet

ρ_4 dans la position 1. Il était alors facile de calculer la masse d'eau d'après la pression lue sur le manomètre M. A 20° pour un volume de 90 cm³, nous avons ainsi obtenu 1 mm. 7, ce qui correspond à :

$$1,293 \times \frac{273}{293} \times \frac{1.7}{760} \times 0,632 \times 90 = 0 \text{ mg. } 15 \text{ d'eau}$$

La figure 6 résume les mesures faites sur les gaz secs recueillis (1). De même que dans toutes les expériences qui suivront, chacun des volumes indiqués se rapporte au dégagement total depuis le début de l'expérience. Nous avons donc extrait en tout 0 cm³ 4.

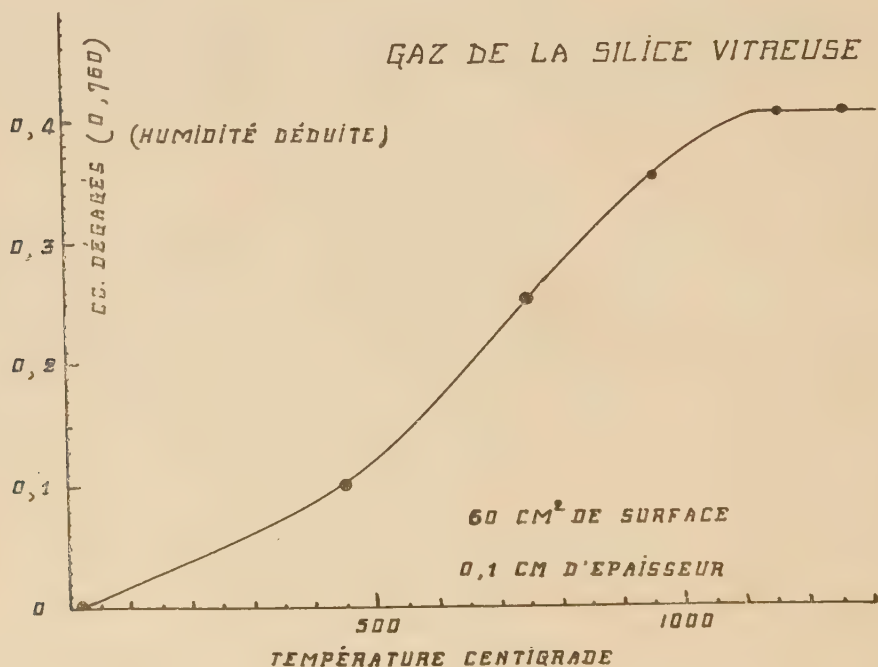


Fig. 6.

Il est intéressant de comparer cette quantité à celles obtenues dans des expériences du même genre sur d'autres verres. En traitant un tube de silice opaque de 130 cm³ de surface et 0 cm 25 d'épaisseur, Guichard (21) a recueilli 2 cm³ 45 de gaz, et a attribué l'importance de ce volume à l'infinité de petits canaux dont est criblée la substance. Par ailleurs, Sherwood (119) a étudié une série de verres courants et a mesuré des quantités bien plus faibles : Le cristal qui a dégagé le plus de gaz ne lui a fourni que 73 mm³ jusqu'à 550° pour 350 cm³ de surface,

(1) Pour le détail des mesures, voir : Appendice, tableau I.

soit le $1/8$ environ de ce que nous obtenons. Il en résulte que *la silice, comparée, aux autres verres dégage les quantités de gaz effectivement considérables; et cela indépendamment de l'accroissement de surface qui pourrait résulter des canaux de la silice opaque*. Il est de plus à noter que les courbes de Sherwood (traduites suivant notre représentation) présentent deux changements de concavité. Le second correspondrait, d'après l'auteur, au début d'une zone de réaction entre constituants du verre. Le fait que la silice pure ne nous a donné qu'un point d'inflexion corroborerait cette hypothèse.

Remarquons, enfin, que d'après les mesures précédentes, le tube chauffé deux heures dans le vide à 1350° n'a dégagé aucun gaz. Cela montre du même coup, que *la silice vitreuse peut être considérée comme imperméable à l'air* (et par conséquent aussi à l'azote) jusqu'à cette température, et qu'il n'y a pas lieu de se préoccuper de cette cause d'erreur *a priori* possible, dans des mesures d'absorption.

Pour avoir une idée de la manière dont la silice reprend ses gaz, nous avons fait les deux expériences suivantes :

1^o l'étude des gaz dégagés après l'abandon de 10 jours à l'air, et à la température ambiante du tube dégazé,

2^o l'étude des gaz dégagés après une expérience où le tube a contenu durant une dizaine d'heures de l'azote à des températures comprises entre 400 et 1200° .

Dans les deux cas, la nouvelle quantité de gaz recueillie a été à peu près la même et égale à $0\text{ cm}^3\text{ 3}$, soit les $3/4$ environ de la quantité primitive. Il en résulte que *la tendance à la redissolution des gaz est très accentuée, et que dans des expériences d'absorption de longue durée, il y a lieu de tenir compte d'une erreur possible qui peut atteindre $0\text{ cm}^3\text{ 4}$ par 60 cm^2 de surface chauffée*, et dont on ne peut pas préciser le signe. Cette constatation devrait conduire à éliminer les tubes de silice, même vitreuse, dans toute étude de faibles absorptions : En admettant que les erreurs $\delta_1 v$ à $\delta_4 v$ calculées au § III puissent être beaucoup diminuées par le choix d'un dispositif convenable, il est difficile d'éviter les erreurs $\delta_5 v$ et $\delta_6 v$, qui sont prépondérantes. Ceci paraît avoir complètement échappé aux auteurs, qui ont mesuré des très faibles absorptions, en se servant toujours de tubes de silice. La porcelaine vernissée paraîtrait beaucoup plus indiquée. Nous n'avons pu nous en servir dans nos expériences personnelles en égard au traitement thermique brutal auquel nous soumettions le tube pour étudier les métaux pyrophoriques ; mais comme nous nous sommes bornés aux cas d'absorptions notables, l'importance était bien moindre.

La figure 6 bis représente les mesures faites sur les gaz dégagés par 0 gr. 216 de silice précipitée (1). La quantité d'eau émise a été évaluée à 0 mmg. 35, soit 1 mmg. 6 pour 1 gramme de substance. Le rapport au volume total dégagé est donc à peu près le même que pour la silice transparente. Toutefois, à surface égale, cette dernière paraîtrait dégager plus de gaz que la silice précipitée, ce qui signifierait qu'il ne s'agit pas que d'un phénomène d'adsorption.

Enfin, nous nous sommes demandés si la silice ne pouvait pas réagir chimique-

(1) Pour le détail des mesures. Voir Appendice Tableau II.

ment par siliciuration avec les métaux utilisés. Ceci aurait été à craindre principalement pour le chrome et le manganèse. Après une seule expérience qualitative, nous avons reconnu qu'il fallait absolument éviter le contact de ce dernier métal avec la silice pulvérulente, car dès $1\ 000^{\circ}$, nous avons obtenu un magma où les grains de métal étaient complètement enrobés. Nous avons alors recherché si de la silice pouvait s'allier au métal :

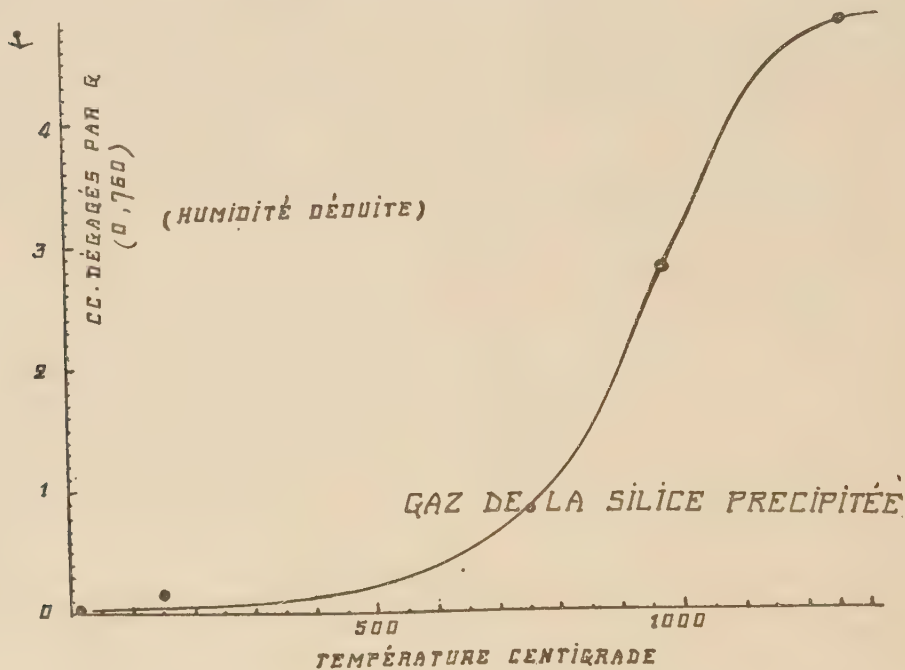


Fig. 6 bis.

1° Quand on chauffe 3 heures à $1\ 200^{\circ}$ des mélanges de chrome et de silice pulvérulente.

2° Quand on chauffe 3 heures à $1\ 200^{\circ}$ une certaine quantité de manganèse dans un tube de silice vitreuse.

La méthode employée a été la méthode d'insolubilisation habituelle en creuset de platine, avant et après le traitement thermique. Les résultats ont été négatifs.

CHAPITRE II

GAZ DE DIVERS MÉTAUX. — ABSORPTION DE L'AZOTE PAR CES MÉTAUX

I. — Gaz dégagés dans le vide

Les mesures directes de volumes gazeux absorbés par les métaux, n'ont une signification réelle, que si ces métaux sont débarrassés préalablement des gaz qu'ils

contiennent. Nous avons vu toutefois, dans la première partie, les difficultés d'une telle opération, pratiquement interminable, quand on veut conserver les substances initiales. Pour la pousser aussi loin que possible, il est donc nécessaire de contrôler les dégagements dans le vide, aux diverses températures, et s'assurer qu'il deviennent effectivement négligeables. Aussi, les expériences que nous groupons ici n'ont-elles pas une prétention analytique. Elles renseignent, cependant, sur la nature et la quantité des gaz libérés de divers métaux non encore étudiés à ce point de vue pour la plupart. Nous aurons d'ailleurs plus loin (§ III), l'occasion d'apprécier l'écart qui peut exister entre ces quantités et celles réellement contenues.

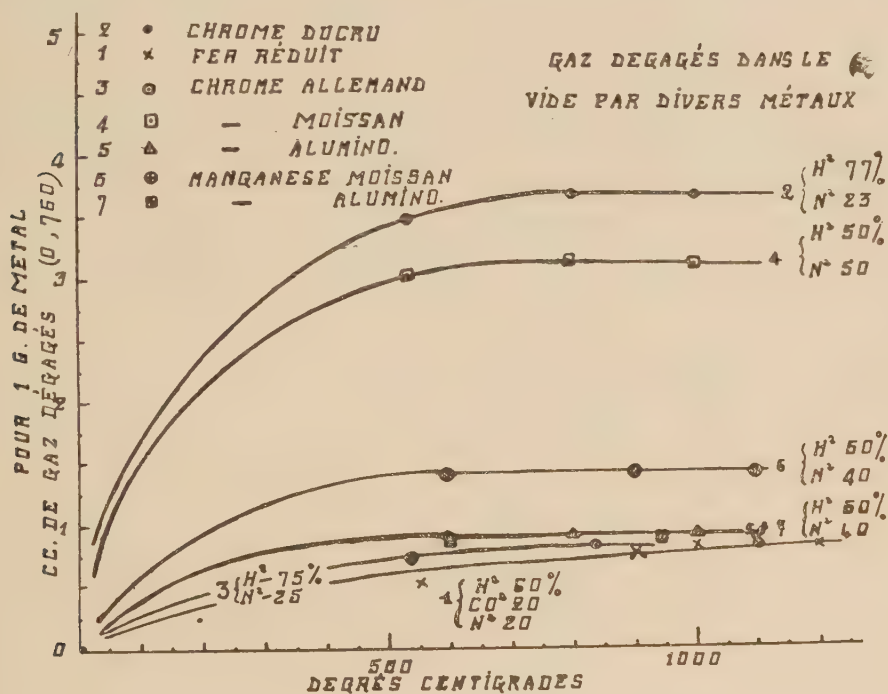


Fig. 7

Les courbes (fig 7) représentant ces mesures ⁽¹⁾ sont toutes de même forme, et ne présentent pas d'inflexion, contrairement à celles de la silice (fig. 5). Comme le dégagement, bien que très lent est manifeste à froid, il est probable que les points d'inflexion existent mais sont trop voisins de l'origine pour être mis en évidence. Une concavité positive serait probablement due à une croissance rapide de la vitesse de dégagement, par élévation de température. Les courbes ne correspondent donc pas à des équilibres. Mais si l'on admet qu'il existe des états d'équilibre plus ou moins voisins des courbes expérimentales, dans leur parties supérieures,

(1) Pour le détail : voir Appendice, Tableau III à IX.

la forme de ces courbes signifierait que sous la pression constante ϵ , limite de vide réalisée (par exemple de l'ordre du 1/1000 millimètres dans nos expériences), la solubilité des divers gaz occlus diminuerait à températures croissantes.

Remarquons que les quantités de gaz sont très différentes suivant l'origine du métal. Pour le fer réduit (courbe 1), elles dépendent évidemment des conditions de réduction, ainsi qu'il résulte des études de Baxter (42) et de Neuman et Streintz (41), les chiffres plus forts indiqués par Troost et Hautefeuille (39) se rapportant spécialement à des métaux réduits à basse température. De même, le chrome électrolytique (courbes 2 et 3) émet des volumes de gaz qui sont liés aux conditions de dépôt, comme l'ont montré, par ailleurs, Huttig et Brodtkarb (51). Et, d'une manière générale, *les métaux préparés au four électrique (courbes 4 et 6 dégagent notablement plus de gaz que les métaux aluminothermiques ; courbes 5 et 7 confondues).*

En ce qui concerne la nature des produits gazeux, *l'absence totale de CO et CO² pour le chrome et le Manganèse* est à signaler. Ce fait est certainement dû à l'absorption intégrale des deux gaz par oxydation et carburation simultanées, comme le prouverait l'étude de Charpy (108) relative à l'action de l'oxyde de carbone, sur ces métaux. Il est curieux de constater, d'autre part, que le fer réduit ne dégage pas uniquement de l'hydrogène, mais aussi de l'acide carbonique et de l'azote. Ces gaz ne peuvent provenir que d'impuretés de l'oxyde initial ou de l'hydrogène.

Gaz des amalgames. — Enfin, nous avons étudié les gaz libérés de quelques amalgames — préparés conformément au tableau précédent — lors de leur distillation dans le vide, en vue d'obtenir des métaux pyrophoriques. Nos résultats sont résumés ci-dessous :

Gaz des amalgames

Température de distillation 400-440°. Durée : 2 heures

Amalgame de :	Masse utilisée	cm ³ dégagés	Température du laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0-760 pour 100 g d'amalgame	Composition du gaz
Fer.....	13 g	5,2	23	750	36 cm ³ , 4	H ² = 95 % ; N ² = 5 %
Chrome.....	5 g. 39	5	22	742	83 cm ³ , 6	H ² = 90 % ; N ² = 10 %
Manganèse..	35 g. 3	1,8	20	757	4 cm ³ , 7	H ² = 65 % ; N ² = 35 %

II. — *Etude qualitative de l'action de l'azote sur les métaux*

Afin d'orienter nos expériences ultérieures, nous avons tenu à étudier la manière dont se comportent les métaux dans l'azote, par un procédé rapide qui nous permette :

1° de délimiter les zones de faible absorption, et celles d'absorption notable.

2° d'avoir une première idée de l'accroissement des vitesses en fonction de la température.

3° de prévoir éventuellement le nombre de composés distincts susceptibles de se former.

4° D'examiner si, à une certaine température, il existe ou non une pression au-dessous de laquelle l'absorption n'est plus possible.

Nous avons pour cela utilisé une méthode dynamique qui consiste à suivre les variations de pression d'un volume de gaz à peu près constant au contact du métal, porté à diverses températures. Pour obvier à la diminution d'activité, corrélative de l'avancement de la réaction, nous avons fait croître assez rapidement la température, et suivant une loi régulière en fonction du temps, les mesures étant faites à des intervalles égaux.

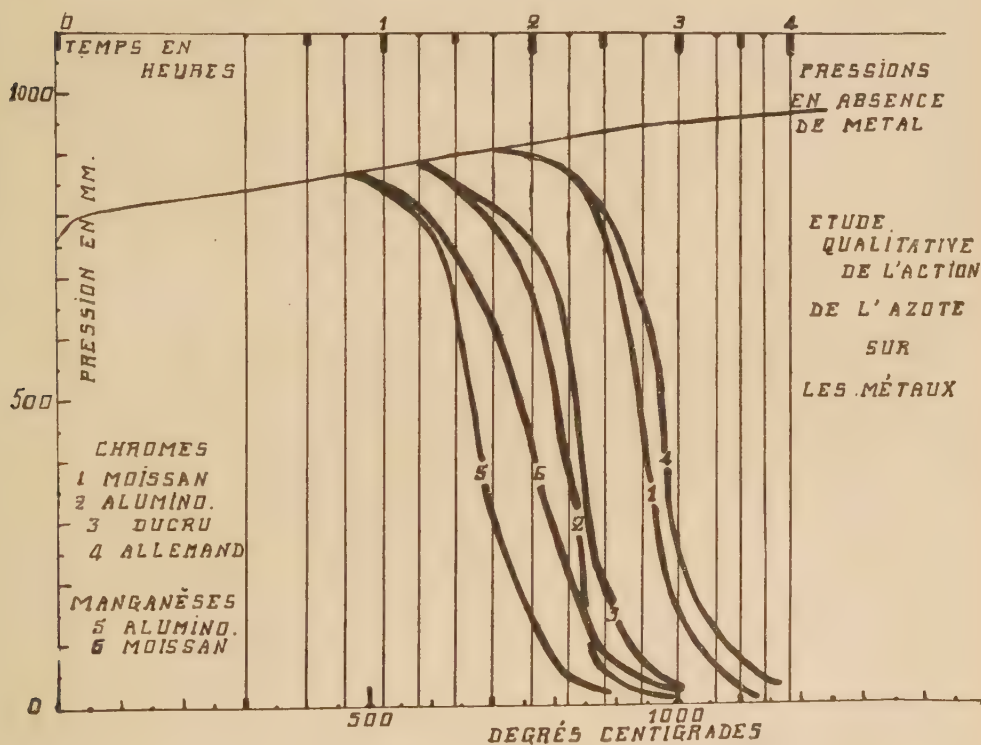


Fig 8

Dans ce but, nous avons débranché de l'appareil le mesureur D ainsi que son réservoir H, en laissant le manomètre M. Le tube E utilisé avait 4 cm 8 de diamètre intérieur. Ce qui correspond à un espace chauffé de 25 cm³ environ et un espace total de 30 cm³. Après quelques tâtonnements, nous sommes arrivés, en outre, en faisant avancer la manette du rhéostat R₁ à des intervalles bien déterminés, à avoir

une correspondance parfaite entre l'instant et la température : à partir de 300°, celle-ci croissait en effet de 60° exactement par quart d'heure.

Chaque expérience était alors conduite en remplissant l'appareil d'azote pur, après évacuation, jusqu'à la pression de 760 millimètres, en faisant croître la température du four suivant le processus déterminé, et en relevant la nouvelle pression tous les quarts d'heures exactement. Les masses de métaux mises en œuvre ont été calculées de façon à présenter des surfaces comparables : 3 grammes pour le chrome, 3 gr. 4 pour le manganèse.

La figure 8 rend compte des résultats obtenus (1).

Toutes les courbes, de même forme, accusent un point d'inflexion, à mi chemin environ. Les abscisses de leurs intersections avec la courbe obtenue en absence de tout métal, indiquent les « seuils » d'absorption. Il y a lieu toutelois de préciser : A proprement parler, une réaction n'a jamais de seuil absolu. Il ne peut s'agir que d'un seuil relatif, pour une sensibilité bien déterminée de la méthode de mesure. Si l'on convient, par exemple, pour nos expériences, qu'une diminution de pression de 1 centimètre en 1/4 d'heure indiquera le début de la réaction, le volume d'azote correspondant absorbé, serait sous la pression de 76 centimètres $\frac{90}{76} = 1 \text{ cm}^3$.

Cette sensibilité n'est pas suffisante pour mettre en évidence les zones de faible absorption. C'est pourquoi, avec le fer réduit, nous avons reproduit à très peu près la courbe de dilatation de l'azote.

L'on voit donc que les seuils, ainsi définis, dépendent beaucoup de l'origine du métal. Ainsi, divers chromes présentent des absorptions commençantes variant depuis 580° : pour l'aluminothermique et le chrome Ducru jusqu'à 710° pour le chrome Allemand et le Moissan. Les manganèses debutent tous deux, cependant, à 460°. Mais, même quand le seuil est le même, la vitesse d'absorption est fonction de l'origine du métal comme l'indiquent les écarts qu'acquièrent rapidement les couples de courbes 1-4, 2-3, 5-6.

Dans tous les cas, la vitesse d'absorption varie très vite avec la température, comme on le voit dans les moitiés supérieures des courbes. Les coefficients angulaires au départ, et dans le voisinage des points d'inflexion présentent en effet des rapports de 1 à 6 en moyenne, ce qui est certainement inférieur aux rapports des vitesses, puisque les métaux diminuent d'activité entre ces deux points. L'inflexion et le changement de convexité, d'ailleurs, sont dus d'une part à cette diminution d'activité, d'autre part à l'abaissement de la pression, dont la vitesse de réaction est une fonction croissante.

On peut observer que les courbes sont continues, et qu'aucune brisure ne permet de dire *a priori* qu'il se forme plusieurs composés.

Enfin l'on voit que tout l'azote de l'appareil se trouve pratiquement absorbé par le métal, dans cette sorte d'expériences sans qu'il y ait jamais restitution ultérieure, tout au moins dans la zone de température étudiée. Cela montre que les produits formés ont des tensions très faibles à ces températures. Pour comparer ces

(1) Pour le détail des mesures, voir Appendice, Tableau X.

résultats, à ceux des expériences qui suivront, il est utile de calculer approximativement la teneur en azote des métaux, pour ces tensions très faibles :

$$\frac{90 \times 12 \times 10^{-1}}{3,4} = 3 \text{ grammes pour } 100 \text{ grammes de métal}$$

est une limite inférieure, qui suppose les grains métalliques intégralement pénétrés. Il faut remarquer de plus, que les produits défournés ont exactement l'aspect des métaux primitifs, et sont attaquables par les mêmes acides.

III. — *Remarques sur les cas de faibles absorptions*

Une question particulièrement importante se pose dans les cas de faibles absorptions, qui ont été considérées comme des cas de « dissolution de gaz ». Y a-t-il ou non réversibilité des phénomènes ? Autrement dit, peut-on modifier les quantités absorbées à pression fixe, dans un sens ou dans l'autre, par de petites variations de température ?

Pour élucider ce point, nous nous sommes adressé au système Fer-Azote, étudié d'assez près par Iwasé (55). Contredisant Sieverts (54), cet auteur a en effet montré que le fer réduit absorbe l'azote des 600° en proportions croissantes avec la température, et a mis en évidence un changement brusque de pente de part et d'autre de 900°, point de transformation du fer α en fer γ . Ces quantités varient de plus linéairement et sont comprises entre 1 et 2 cm³ pour 100 grammes de métal de 600 à 900° et entre 2 et 5 cm³ de 900 à 1 030°.

Pour avoir des résultats assez nets, nous nous sommes alors proposés d'examiner si les absorptions sont ou non réversibles de part et d'autre de 900°. Toutefois, le dispositif de mesures que nous avons décrit dans le chapitre I, destiné à l'étude d'absorptions notables, n'était pas assez sensible pour convenir dans ce cas. Nous nous sommes donc adressé à la méthode chimique, déjà employée par Allen (28), Braune (29) et Tschichewski (30).

20 grammes de fer réduit ont été introduits dans le tube E, dégazés 10 heures dans le vide à 1 000°, et portés à une température convenable, sous une atmosphère d'azote pur, durant 6 heures. Les courbes d'absorption en fonction du temps, données par Iwasé montrent que cette durée est dans tous les cas largement suffisante pour arriver à une saturation, tout au moins expérimentale. Pour éviter des transformations pendant le refroidissement, nous avons ensuite très brusquement « trempé » les produits formés en écartant le four F du tube E par un déplacement horizontal.

Nous avons attaqué ces produits, après pulvérisation, par 150 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, et nous avons décomposé les sels ammoniacaux formés, par 500 cm³ de lessive de soude concentrée et distillation dans l'appareil de Schlœsing.

Le distillat a été recueilli dans 50 cm³ de solution chlorhydrique environ N/100, dont l'excès a été titré par une solution ammoniacale de titre analogue.

Toutefois, l'appréciation du virage au méthyl-orange, dans des solutions aussi

diluées, est chose extrêmement délicate. Tschischewski titrait simultanément deux volumes égaux de liqueur acide, dont l'un seul était chargé du distillat, et comparait leurs colorations à chaque instant. Nous n'avons pu, quant à nous, éviter une incertitude supérieure au cm^3 . C'est pourquoi, nous avons préféré employer une méthode potentiométrique, en suivant la force-électromotrice des liqueurs, au fur et à mesure que des volumes connus de solution ammoniacale y étaient introduits. Les points d'inflexion sur les courbes (volumes versés f. é. m.) correspondent aux points neutres, et ils ont pu indiquer le virage exact à un ou deux dixièmes de cm^3 près.

Absorption de l'azote par le fer réduit

NOTA. — Solution ammoniacale à 0 mmx. 210 d' NH_3 par litre

Nos	Expérience sur :	Volume de solution AmOH pour neutralisation	Equivalence solution AmOH contenue dans l'essai	Milligrammes d'azote contenus dans 100 gr. de métal
1	50 cm^3 HCl (titrage)	46 cm^3	»	»
2	Distillation de 150 cm^3 HCl conc + 500 cm^3 le-sive NaOH (essai des réactifs)	40,5	»	»
3	20 grammes Fer réduit purgés 10 heures dans le vide à 1000°	36,5	4 cm^3	3,5 mmg.
4	20 grammes Fer chauffés 6 heures dans l'azote à 900°	27,1	13,4	11,6
5	20 grammes Fer chauffés 6 heures dans l'azote à 1050°	16,7	23,8	20,6
6	20 grammes chauffés dans Az 6 heures à 1050° puis 6 heures à 750°	31,7	8,8	7,6

Le tableau ci-dessus résume les expériences faites. On peut en déduire :

1° Que la réversibilité du phénomène paraît effective ainsi qu'il résulte de la comparaison des expériences 4, 5 et 6.

2° Que les quantités d'azote absorbé, que nous avons obtenues sont notablement plus importantes que celles obtenues par Iwasé.

A notre avis, les écarts ne peuvent tenir qu'aux quantités de gaz primitivement contenues, dont l'auteur n'a pas suffisamment purgé ses métaux. Il s'est en effet contenté le plus souvent d'une évacuation de dix minutes. Or, pour ne nous en tenir qu'au fer réduit, nous avons observé dans l'étude de ses

gaz ⁽¹⁾ que le dégagement est assez rapide au début, à chaque température, mais qu'il se ralentit ensuite considérablement, quoique tous les gaz soient loin de s'être dégagés. Nous arrivons d'ailleurs à extraire en tout 0 cm³ 8 par gramme de métal, ce qui ferait 80 cm³ pour 100 grammes. Ces gaz contiennent 20 % d'azote, c'est-à-dire environ 20 milligrammes. Et au bout de 10 heures dans le vide à 1000° (expérience 3 tableau ci-dessus), alors que tout dégagement est devenu négligeable, il nous reste encore 3 mg. 5, soit plus de 1/6 de la quantité primitive. Il n'y aurait donc rien d'étonnant à ce qu'une proportion beaucoup plus notable, qui échapperait à une mesure d'absorption directe, puisse subsister après une évacuation de 10 minutes seulement.

La conclusion à tirer de cela, est que *les mesures d'absorptions directes sont sujettes à des erreurs systématiques, dues aux gaz résiduels. Dans les cas d'absorptions notables, ces erreurs sont négligeables. Mais dans les cas de faibles absorptions, elles peuvent être de l'ordre des quantités mesurées.* Comme il n'existe, d'autre part aucun procédé de préparation de métaux absolument francs de gaz, l'on ne voit pas du tout la solution de ce problème.

Nous dirons ici quelques mots sur l'action de l'azote sur le fer pyrophorique. Nous n'avons pas trouvé trace dans la bibliographie d'une étude de ce genre et il était intéressant d'examiner si du fer aussi divisé, en réagissant à des températures relativement basses, ne conduirait pas à des absorptions plus notables. En fait, dans les expériences les plus soignées, où l'amalgame avait été parfaitement distillé dans le vide ⁽²⁾, les absorptions sont restées faibles, sans d'ailleurs que l'accord entre les diversess mesures ait jamais été très satisfaisant.

IV. — Absorption de l'azote sous la pression de 760 millimètres par le manganèse et le chrome ⁽³⁾

A) **Métaux compacts.** — Pour le choix des températures, nous nous sommes guidés sur les résultats de l'étude du §. II précédent : A 610°, nous avons étudié l'action de l'azote sur le Mn Moissan et sur le Mn aluminothermique. A 800°, l'action de l'azote sur le Mn aluminothermique, le Cr Moissan et le Cr aluminothermique. A 1000°, l'action de l'azote sur le Mn Moissan, le Mn aluminothermique, le Cr Moissan, le Cr aluminothermique, le Cr électrolytique Ducru, et le Cr électrolytique Allemand. A la fin de l'expérience sur le chrome aluminothermique, le produit azoté a été chauffé 5 heures dans le vide à 1300°, et il a été vérifié, en recueillant les gaz, que la totalité de l'azote avait été remise en liberté. Sans ouvrir l'appareil, nous avons alors procédé à une nouvelle expérience d'absorption à 1000°.

Les figures 9 et 10 représentent ces résultats. Il nous reste quelques mots à dire sur leur approximation. Nos expériences ont été faites en général trois fois dans des conditions identiques, et celles que nous publions nous ont donné des

(1) Voir Appendice, tableau III.

(2) Nous tenons à insister sur ce point : il faut éviter de tomber dans le système $Fe^2 - H^2 - N^2$, s'il reste de l'hydrogène cathodique occlus dans le métal (voir : Première partie, p. 26).

(3) Pour le détail des mesures, voir Appendice, Tableaux XI à XXVIII.

valeurs médianes. Les écarts des termes extrêmes n'ont jamais dépassé les erreurs

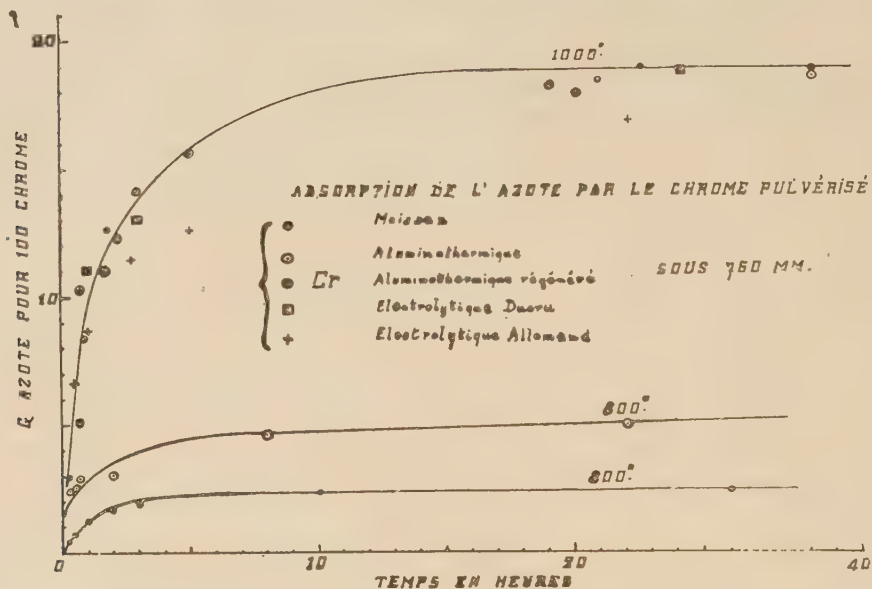


Fig. 9.

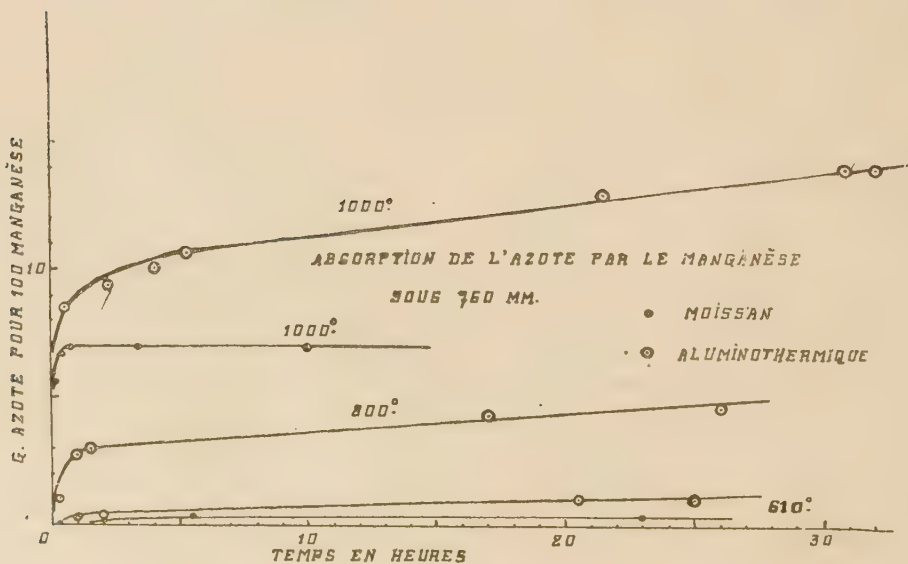


Fig. 10.

physiques δ (N^o%) calculées d'après l'incertitude admise au chapitre I (en général ± 0 gr. 2 pour 100 gr. de métal).

B) Métaux pyrophoriques. — Avec des métaux aussi actifs, il était naturellement possible d'abaisser considérablement les seuils d'absorption. Aussi, avons-nous étudié le Cr pyrophorique à 500°, à 800° et à 1000°, et le manganèse pyrophorique à 390°, température au dessous de laquelle nous n'avons pas réussi à fixer de l'azote, à 800° et à 1000°. Les figures 11 et 12 représentent ces résultats. Quant à l'accord entre les diverses expériences, il est moins bon que dans le cas des métaux compacts, la divergence ayant atteint jusqu'au double des erreurs physiques δN . Cela peut tenir à une oxydation partielle du métal, impossible à éviter complètement, quelle que soit la rapidité de manipulation de l'amalgame.

C) Caractères des produits formés. — Les produits provenant de l'azoturation du chrome sont violets-noirâtres, sans éclat métallique, et rigoureusement inattaquables par les acides, alors que le chrome métallique est fort bien attaqué par l'acide chlorydrique ou l'acide sulfurique.

Au contraire, les produits provenant de l'azoturation de manganèse sont gris, et présentent l'éclat métallique, examinés au microscope. Ils sont très aisément attaquables par les acides, même dilués, tout comme le manganèse.

D) Analyse des produits azoturés. — Tous les résultats précédents ont été contrôlés par des dosages d'azote. Le procédé qui paraîtrait le plus simple consiste à extraire le gaz par chauffage dans le vide. Cette opération est en fait difficile, les dernières traces de gaz ne s'éliminant que fort lentement et à très haute température. Pour le chrome, c'est cependant la seule méthode possible, si l'on ne veut pas se contenter, comme l'a fait Ferée (90) d'un simple dosage du métal. A 1370°, tout dégagement de gaz cesse pratiquement au bout de 2 heures. Nous avons ainsi vérifié avec une concordance satisfaisante la teneur 29 grammes d' N^2 pour 100 grammes de métal à 800°.

Pour le manganèse, l'attaque chlorydrique donne naissance à des composés ammoniacaux facilement distillables dans l'appareil de Schlœsing. Le titrage au moyen de solutions N/10 donne rapidement d'excellents résultats.

E) Conclusions. — Au point de vue chimique, si nous raisonnons sur les résultats obtenus avec des métaux purs et à grandes surfaces, nous voyons que le chrome pyrophorique absorbe des quantités de gaz comprises entre 27,5 et 29 % de son poids de 500 à 1000° c'est-à-dire à peu près constantes, en donnant naissance à des produits dans lesquels les caractères du chrome primitif ont complètement disparu ; nous pouvons donc conclure à une azoture, bien que la formule CrN (26 gr. 9 d' N^2 pour 100 gr. Cr^2) proposée par Ferée (90) indique des teneurs un peu plus faibles. Les quantités absorbées par le manganèse pyrophorique, diminuent rapidement, au contraire, quand la température s'élève. A la température optima de 390° nous avons fixé 15 gr. 4 par 100 gr. de Mn, c'est-à-dire obtenu un produit à 13, 3 % d'azote. La formule Mn^3N^2 proposée par Haber et Van Oordt (91) exigerait 14,5 % ; la formule Mn^5N^2 (Prelinger 86), 10, 3 % ; et la formule Mn^7N^2 Wedeking et Veit 87), 7, 3 % ; l'on voit que ces derniers auteurs ont travaillé à des températures plus élevées. Comme, de plus, il n'y a pas de discon-



Fig. 11.

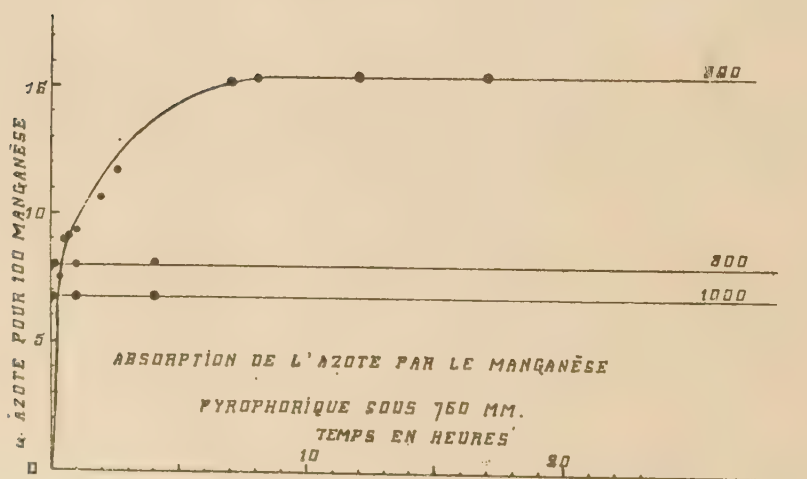


Fig 12.

tinuité marquée entre les propriétés des produits formés et celles du manganèse, il devient extrêmement improbable qu'il se forme un azoture défini dans ces conditions. Ces conclusions sont évidemment provisoires. Nous les confirmerons dans l'étude de la dissociation.

Au point de vue cinétique, l'examen des courbes d'absorption peut nous suggérer un certain nombre de remarques :

1° Tout d'abord en comparant les résultats obtenus au moyen des métaux pyrophoriques avec ceux des métaux compacts, l'on voit que la plupart des courbes relatives à ces derniers, ne représentent pas les limites réelles de l'azoturation. Au fur et à mesure que la couche de produit formé s'épaissit, l'absorption se ralentit jusqu'à devenir indécélable. Ces métaux sont donc à écarter de toute étude statique des phénomènes.

2° D'une manière générale le manganèse paraît plus actif que le chrome : pyrophorique ou compact, il possède des seuils d'absorption moins élevés ; à 1000°, alors que les chromes pulvérisés n'absorbent que 68 % de la quantité théorique, le manganèse Moissan absorbe, en moins de deux heures, autant que le manganèse pyrophorique, c'est-à-dire se met en équilibre.

3° Le manganèse aluminothermique, cependant, présente une anomalie très sérieuse à cette température, puisqu'il fixe, 3 gr 8 au lieu de 6 gr. 8 pour 100 grammes de métal. Ses principales impuretés qui sont le fer (4.7 % et le silicium (1.2%), même en donnant les composés FeN et SiN , n'expliqueraient qu'un écart absolu de 1 gramme pour 100 grammes, tout au plus. Nous trouvons, d'ailleurs, une vérification de cette observation dans Tschichewski (30) : Cet auteur n'a justement étudié qu'un manganèse aluminothermique très voisin du notre ; ses expériences n'ont duré qu'une heure, et il a obtenu à 1000° un produit contenant 7.85 % d' N^2 , c'est-à-dire 8 gr 5 pour 100 grammes de métal ; ce point se placerait très exactement sur notre courbe supérieure de la figure 10. Cette anomalie peut s'expliquer si l'on admet la dissolution des azotures dans le métal (point de vue qui sera justifié par l'étude de dissociation). Ainsi, les nitrures de fer ou de silicium susceptibles de se former, ne constitueraient pas des produits accessoires, mais modifieraient la solubilité du nitrure de manganèse, en tant que constituants d'un système quaternaire solide homogène.

4° Plus habituellement, de petites quantités d'impuretés peuvent exercer une action catalytique, d'une part en déplaçant le seuil d'absorption (voir § II), d'autre part en modifiant la vitesse de réaction entre 600 et 1000°. Toutes choses égales, les métaux aluminothermiques paraissent plus actifs que les métaux Moissan. Mais les différences relatives s'atténuent quand la température croît, et ainsi, à 1000°, des chromes de provenance et d'impuretés très différentes donnent pratiquement la même courbe d'absorption (fig. 9).

5° C'est ici qu'il faut mentionner un certain nombre d'expériences sur le chrome, effectuées dans l'atmosphère même d'un four à résistance de tungstène sur enduit d'alundum ⁽¹⁾, en vue d'étudier les phénomènes sur une échelle de températures plus étendue, et qui ont donné des résultats complètement anormaux.

(1) Du type Chaudron et Garvin.

Nous avons pu constater aux défournements, que les grains de chrome étaient enrobés d'une pellicule verte de Cr^2O^3 . Malgré un traitement préalable, prolongé dans le vide à haute température, il n'avait donc pas été possible de priver complètement l'alundum de ses gaz. Les grains pulvérisés à nouveau, présentaient d'ailleurs une section brillante, et étaient presque intégralement attaqués par l'acide chlorhydrique. Des quantités assez appréciables d'azote pouvaient être dosées, par la méthode de Schlöesing, dans la liqueur obtenue.

Il en résulte que de petites quantités d'oxygène, sans empêcher complètement l'azoturation, la paralysent fortement, en donnant une couche d'oxyde, peu perméable à l'azote. Plus généralement, les oxydants paraissent agir d'une manière analogue. L'on voit ainsi sur la figure 9 que le chrome Allemand donne des points nettement en dessous de la courbe 100-10, probablement à cause de la pellicule de chromate de chrome, signalée par M. Ducru (1).

6° Il est d'ailleurs curieux de constater que des chromes électrolytiques dont la structure est nettement spongieuse, ne fournissent pas des absorptions plus intenses que les autres. Même observation pour le chrome aluminothermique azoturé, puis dégazé, qui bien qu'il commence par absorber davantage, ce qui indique un certain effritement de sa masse, donne ensuite des points qui se placent sur la courbe commune. Ceci peut s'expliquer par la tendance à l'agglomération, des métaux à haute température : les grains, de même grosseur apparente, sont isolés les uns des autres par la silice, mais la surface réelle de chacun d'eux diminue rapidement.

CHAPITRE III

DISSOCIATION DES MÉTAUX AZOTURÉS

Dès la précédente étude d'absorption, deux ordres de faits pouvaient permettre de prévoir la divariation des systèmes, tout au moins, dans certaines zones de température et de pression :

1° La diminution des quantités d'azote absorbées par le manganèse pyrophorique, à des températures croissantes sous 760 millimètres. Dans le cas du chrome, la décomposition seulement partielle, sous la même pression et au-dessus de 1100°, des produits (saturés ou non saturés) formés en dessous : chose à signaler, les volumes d'azote perdu n'étaient pas proportionnels au titre primitif, mais croissaient beaucoup plus vite, et ceci écarte l'hypothèse d'un sous-azoture.

2° La difficulté de décomposer intégralement ces produits sous une pression de 10^{-3} millimètres, une limite bien déterminée étant atteinte à chaque température, tout comme dans le cas de l'extraction des gaz primitifs du métal.

C'est pourquoi nous avons étudié, avec plus de détails, le phénomène de dissociation, à pression fixe et à température fixe.

(1) Cf. DUTOIT et SCHNARE, *C. R.* 187-300 (1928).

I. — *Dissociation isobare*

Les produits les plus riches en azote que nous avons obtenus, c'est-à-dire à 22 gr. 5 % pour le chrome et à 13,3 % pour le manganèse, ont été chauffés sous la pression de 760 millimètres d'azote à des températures croissantes. Les volumes de gaz perdus ont été mesurés, et nous en avons déduit les concentrations d'équilibre.

Les figures 13 et 14 résument les expériences ainsi faites ⁽¹⁾. Les temps τ indiqués représentent le nombre d'heures au bout duquel, toute variation de volume est devenue pratiquement négligeable. L'équilibre a été démontré par variations de températures dans les deux sens, et il a été effectivement constaté que l'on pouvait ainsi incorporer de l'azote au métal, ou en extraire. C'est toutefois plus long pour le chrome que pour le manganèse.

Par ailleurs, aux erreurs d'expérience près, les quantités ainsi trouvées sont en bon accord avec les quantités mesurées par absorption directe.

Pour le chrome la quantité d'azote fixée entre 500 et 870° est donc sensiblement constante et égale à 29 % du poids du métal. Entre 930 et 970, elle baisse légèrement à 27 ce qui correspond exactement à la formule de l'azoture CrN. Entre 1 030 et 1 200, elle baisse très rapidement jusqu'à 12,6.

Pour le manganèse, la quantité d'azote fixée décroît régulièrement depuis 15 gr. 4 pour 100 grammes de Mn à 390° jusqu'à 6 grammes à 1 050°.

II. — *Dissociation isotherme de l'azoture de chrome* ⁽²⁾

Nous avons alors étudié la façon dont se dissociait l'azoture de chrome à diverses températures, en faisant correspondre à chaque mesure de pression, la concentration calculée comme il a été dit précédemment ⁽³⁾.

Après quelques tâtonnements, voici la méthode que nous avons adoptée : une même masse m d'azoture servait pour toutes les mesures, et après évacuation complète à froid, était portée successivement aux températures 810°, 850°, 890°, 920°, 960°, 980°, 1 000°, en ne passant de l'une à la suivante que quand la pression ne variait plus durant trois heures au moins, que de quantités négligeables, et après avoir vérifié qu'un refroidissement de 10° environ entraînait effectivement une diminution de pression (supérieure à celle qui serait due à la simple contraction du gaz). Après la mesure définitive à 1 000°, la température était baissée progressivement, et les mesures étaient refaites en sens inverse jusqu'à 810°, l'équilibre étant démontré cette fois-ci par de légers accroissements de température. Nous avons ainsi pu constater que l'on repassait sensiblement par les mêmes valeurs,

Le réseau d'isothermes représenté par la figure 15 résume les résultats obtenus ⁽⁴⁾.

(1) Pour le détail des mesures, voir Appendice, tableaux XXIX et XXX.

(2) Voir aussi : G. VALLENSI, *Comp. Rend.*, 187-293 (1928).

(3) Chap. I, § IV.

(4) Pour le détail des mesures, voir Appendice, tableau XXXI.

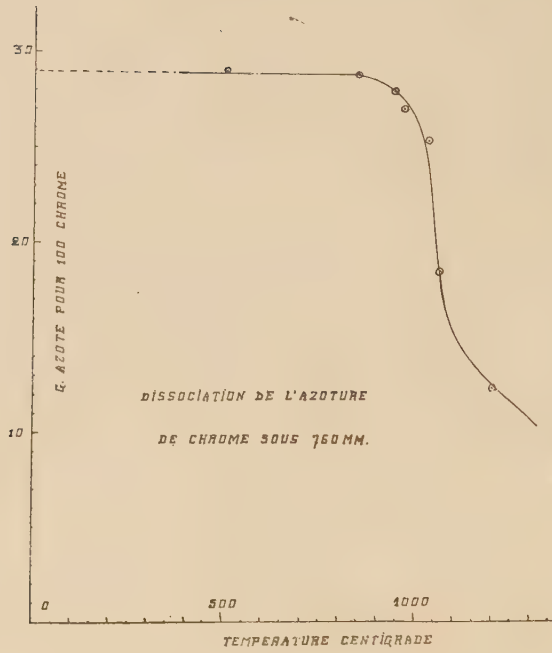


Fig. 13.

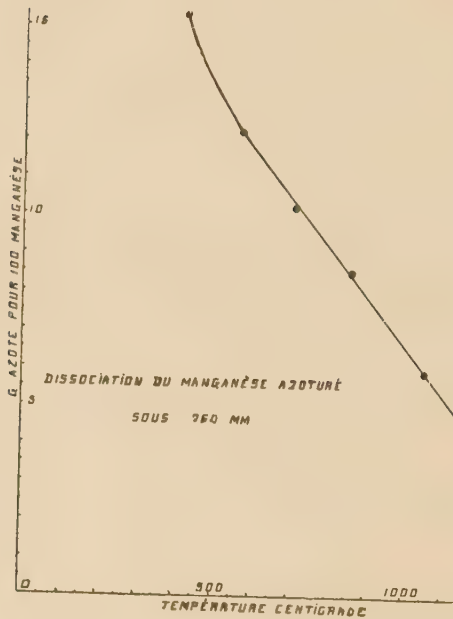


Fig. 14.

L'analogie de ce réseau avec le réseau hydrogène-palladium est tout à fait frappante. Chaque isotherme se décompose en trois branches à partir des hautes pressions : une branche rapidement descendante pour une très faible extraction d'azote, le long de laquelle par conséquent le système est divariant ; un palier, assez prolongé aux températures relativement basses, mais dont l'amplitude diminue quand la température s'élève, et le long duquel le système est certainement univariant ; une partie descendante variant graduellement depuis la tension fixe jusqu'à zéro et sur laquelle le système est redevenu divariant.

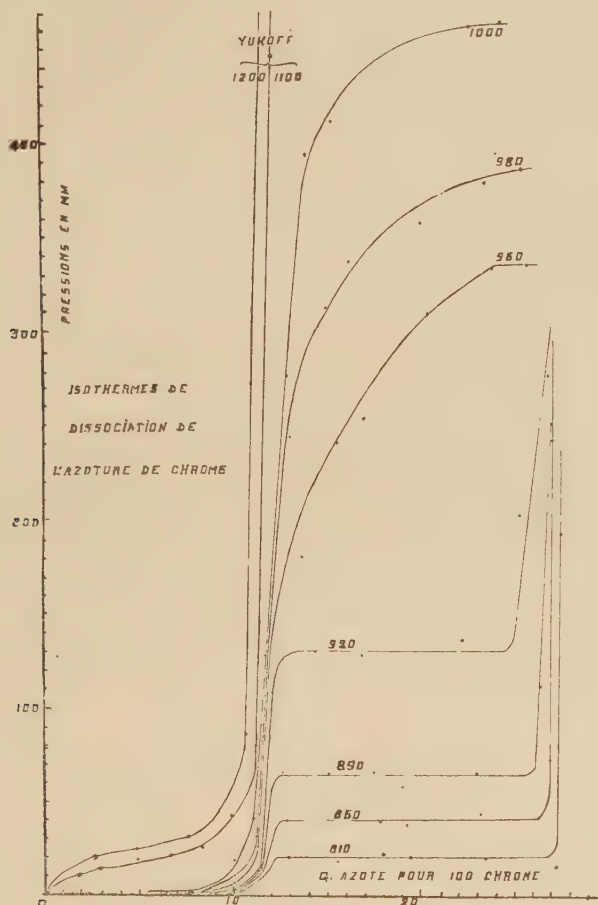


Fig. 15.

Il est intéressant de comparer ces résultats aux résultats obtenus par Yukoff sur le même sujet. Probablement gêné par la lenteur des phénomènes car il est parti de métaux compacts pulvérisés, et non, comme nous, de métaux pyrophoriques, il a limité ses mesures aux isothermes 1100° et 1200°. L'univariance, qui ne se manifeste clairement qu'aux basses températures, bien qu'étant la partie la plus impor-

tante du phénomène, a ainsi pu complètement échapper à cet auteur. Voici d'ailleurs les chiffres qu'il publie (g = atomes grammes d'azote pour 1 at. gr. de Cr).

1 100°

g	0,072	0,111	0,182	0,248	0,303	0,367	0,421	0,466	0,491
p^{mm}	10	14	18	21	25	32	79	445	828

1 200°

g	0,102	0,181	0,282	0,397	0,450
p^{mm}	20	24	31	85	721

Traduits en grammes d'azote pour 100 grammes de chrome, ils donnent deux courbes qui complètent très convenablement notre réseau.

Nous allons faire enfin un certain nombre de remarques sur ces expériences, ainsi que sur celles, préliminaires, qui nous ont orienté vers le choix de la méthode.

1° Le nombre d'heures τ au bout duquel toute variation de pression devient négligeable est de l'ordre de 5 heures. Parfois, cependant, il dépasse 10 heures. Il diminue quand la température s'élève, est plus important dans les zones de divarication que sur les paliers, et paraît plus faible à l'absorption qu'à la décomposition. Il demeure toujours relativement long toutefois, et l'établissement d'un réseau tel que celui de la figure 15 demande plus de trois mois, une fois la méthode bien au point. Notons, d'ailleurs, que ces temps ont varié d'une expérience à une autre dans des proportions qui ont pu atteindre 50 %. Comme ils dépendent d'un très grand nombre de facteurs — traitement thermique, dimensions de l'appareil, etc., il ne faut les considérer que comme de simples indications d'ordre de grandeur.

2° Au-dessous de 800°, l'équilibre est très difficile à obtenir, et de plus, la réversibilité est impossible à mettre en évidence, par abaissement de température. Toute mesure à ces basses températures, est donc sujette à caution.

3° Des expériences avec des masses d'azote trop grandes peuvent aboutir à des résultats tout à fait erronés. Cela tient à la difficulté d'assurer une température rigoureusement constante en tous les points : les parties les plus chaudes imposent leur tension aux autres.

4° Nous avons pu cependant constater, tout au moins qualitativement, par des expériences de cette sorte, que les isothermes élevées présentaient, tout comme les isothermes inférieures, des branches rapidement descendantes, au début de la dissociation.

5° L'établissement du réseau, au moyen de plusieurs expériences purement isothermes, ne nous a pas donné de bons résultats. D'une part, il est fort difficile d'assurer des conditions absolument identiques : Pour de très petites erreurs sur les concentrations, au voisinage de 11 grammes d'azote pour 100 grammes de Cr^2 , les courbes pourraient se couper, — comme cela nous est arrivé — et ceci fausserait complètement l'allure du phénomène. D'autre part, les équilibres, surtout aux hautes températures deviennent beaucoup plus longs à se réaliser. Voici comment nous expliquons l'avantage du processus anisotherme utilisé : A l'échauffement, entre 810 et 920°, il y a le plus souvent deux phases solides en proportions va-

riables, l'une se détruisant au profit de l'autre pour assurer la tension fixe. Entre 920 et 960°, la première s'élimine et la seconde apparaît donc directement avec sa concentration d'équilibre. Au refroidissement, d'ailleurs, la première phase cristallise au sein de la seconde, et la masse redevient hétérogène, ce qui empêche probablement son agglomération. Les mêmes phénomènes se reproduisant à chaque série de mesures, les surfaces se trouvent, en somme, continuellement renouvelées. Au contraire, le long d'une isotherme élevée, à 980° par exemple, nous n'aurions qu'une phase dont la composition se modifie progressivement. La vitesse du phénomène peut se décomposer en deux : *a*) une vitesse de réaction entre les couches superficielles de chaque grain et le gaz, pour les mettre en équilibre ; *b*) une vitesse de diffusion à l'intérieur de chaque grain, pour en réaliser l'homogénéité. La première étant plus grande que l'autre, chaque grain pourra présenter un gradient de concentrations décroissantes de son centre à sa périphérie, et n'évoluer que fort lentement.

6° Ces remarques montrent que la définition classique de l'équilibre — état d'un système qui ne tend pas à se modifier de lui même, mais qui peut le faire dans un sens ou dans l'autre par une variation infiniment petite de l'un de ses facteurs — ne peut pas constituer ici un criterium suffisant : Même si la pression d'équilibre n'est pas atteinte, un léger abaissement de température pourrait produire une absorption de gaz, car seules les couches superficielles joueraient. C'est pour cette raison que nous avons cru indispensable de faire toutes nos mesures, d'une part à l'échauffement, d'autre part au refroidissement.

7° Une excellente méthode consisterait à comparer à une température donnée les pressions qui limitent l'absorption de l'azote par le métal pur, aux pressions de décomposition de l'azoture. Malheureusement, pour utiliser directement du chrome pyrophorique, il faudrait introduire dans l'appareil, un assez grand volume d'amalgame, et l'on risquerait encore une inégalité de température aux divers points du métal. Remarquons cependant, que dans nos études qualitatives ⁽¹⁾, nous avons constaté que l'absorption entre 1000 et 1100° n'était limitée que par des pressions très faibles, pour des teneurs en azote supérieures à 3 grammes pour 100 grammes de métal : ceci est bien en accord avec l'allure du réseau.

8° Enfin, notons que tous les produits retirés du four, quand le palier a été dépassé vers la gauche, ont parfaitement repris leur caractère métallique, notamment en ce qui concerne leur éclat, leur tendance à l'agglomération et leur attaque possible pour l'acide chlorydrique. Ce dernier point, permet de contrôler leur teneur en azote par la méthode de Schlösing et constitue un précieux recoupement. On peut d'ailleurs en tirer une application, pour simplifier l'analyse de l'azoture de chrome. Il suffirait de chauffer dans le vide vers 1.000°, en recueillant les gaz refroidir brusquement, et terminer par un dosage d'azote ammoniacal.

III. — Dissociation isotherme du manganèse azoturé ⁽²⁾

En suivant exactement la méthode employée pour le chrome, nous avons

(1) Voir chap. II, § III.

(2) Voir aussi G. VALENSI, C. R., 187-376 (1928).

étudié la dissociation isotherme du manganèse azoturé à 13,3 %. Le réseau représenté par la figure 16 résume les résultats obtenus ⁽¹⁾. Nous y avons ajouté les points de dissociation sous 760 millimètres, interpolés sur la figure 14.

Dans les zones de concentrations étudiées, le système est donc ici complètement divariant. Yukoff avait déjà fait la même constatation. Voici les chiffres qu'il publie (g = at.-gr. d' N pour 1 at.-gr. de Mn).

910°

g	0,048	0,089	0,126	0,167	0,216	0,251	0,287	0,303
p^{mm}	2	6	10	21	48	110	302	772

1175°

g	0,027	0,082	0,123	0,133	0,149
p^{mm}	28	150	436	723	936

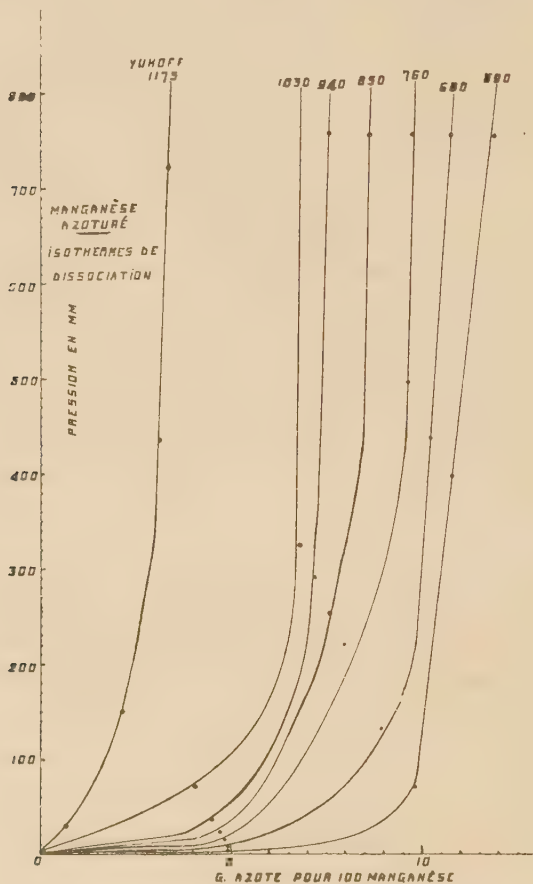


Fig. 16.

En traduisant en gramme d' N^2 pour 100 grammes de Mn^2 , on obtient une iso-

⁽¹⁾ Pour le détail des mesures, voir Appendice, Tableau XXXII.

therme de 1175° , en bon accord avec notre réseau, et des points à 910° qui se placeraient effectivement entre nos isothermes 850° et 340° .

Si l'on compare ce réseau au réseau chrome-azote (fig. 15), on voit que les courbes ont des formes analogues aux branches descendantes de gauche de ce dernier réseau. Cela semble indiquer que les paliers sont rejetés à des pressions plus élevées. Notre appareil age ne se prêtait malheureusement pas à une étude de hautes pressions. Nous avons toutefois tenté des mesures d'absorption directe jusqu'à une atmosphère et demi, mais sans accroître, sensiblement les quantités d'azote fixées.

Remarquons enfin que les équilibres sont atteints ici incomparablement plus vite que dans les cas du chrome, et qu'un réseau tel que celui de la figure 16 peut être convenablement établi en quelques jours.

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES RÉSULTATS

I. — *Interprétation qualitative*

Considérons le réseau chrome-azote (fig. 15), nous admettrons d'ailleurs que le réseau manganèse-azote (fig. 16) lui est analogue, bien que nous n'ayons pu, expé-

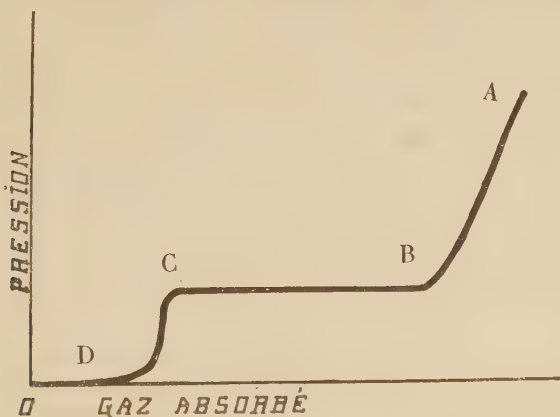


Fig. 17.

rimentalement, en explorer qu'une partie — Chaque isotherme DCBA (fig. 17) comprend donc un palier correspondant à un système univariant et deux branches le long desquelles la tension varie et le système est divariant. Étudions d'abord le palier. Il comprend deux phases solides en équilibre, au sujet desquelles l'on

peut se faire trois idées : 1° l'une est l'un composé défini, l'autre une solution solide ; 2° ce sont deux solutions solides ; 3° ce sont deux composés définis. Pour des absorptions croissantes isothermes, le système change brusquement de forme en B, où l'une des phases disparaît. Or la partie AB est presque verticale, et l'abscisse du point B varie peu, restant comprise entre 25 grammes et 27 gr. 2 d'azote pour 100 grammes de chrome. c'est à-dire voisine de la formule CrN (27 grammes). Si l'on se rappelle, de plus, que les caractères du métal primitif ont complètement disparu, l'on peut admettre que le composé défini CrN existe bien, qu'il se forme tout le long du palier et s'achève en B. Le tronçon AB ne peut plus alors représenter qu'une dissolution d'azote dans l'azoture CrN, car si cela était une dissolution d'un azoture supérieur, celle-ci se résoudrait par extraction d'azote en (solution saturée en azoture supérieur + CrN) et le point B ne correspondrait plus à un composé défini. Enfin, le tronçon CD correspond à une solution solide, au sujet de laquelle, on peut faire encore deux hypothèses : 1° c'est une solution d'azote dans le chrome ; 2° c'est une solution d'un azoture dans le chrome. Examinons d'abord le 2° cas ; on peut le subdiviser en deux : a) Il s'agit d'une dissolution de CrN lui-même ; b) il s'agit d'une dissolution d'un azoture autre que CrN. Si le cas (b) était réalisé, nous aurions entre C et B deux azotures en équilibre, et en C. CrN aurait juste fini de se décomposer. La teneur au point C serait donc imposée par la formule de l'azoture inférieur, et serait ainsi indépendante de la température, contrairement à ce que l'on voit sur le réseau.

En résumé, deux cas seulement possibles :

1) *Il existe un azoture CrN susceptible de se résoudre en azote et en chrome, ce dernier métal dissolvant du CrN encore présent.*

2) *Il existe un azoture CrN susceptible de se résoudre en azote et en chrome, ce dernier métal retenant dissoute une partie du gaz.*

Quelle que soit la conséquence envisagée, la thermodynamique (voir § suivant) ne permettra jamais de choisir.

Des considérations purement chimiques d'ailleurs ne serait pas plus fructueuses : 1° La formation d'ammoniaque, par action d'un acide sur le produit partiellement dissocié, ne prouve pas que l'azote est forcément combiné : « Dissous », et libéré à l'état atomique en présence d'hydrogène naissant, il donnerait aussi de l'ammoniaque. 2° La mesure de l'hydrogène dégagé au cours de cette attaque ne renseigne pas davantage ; qu'une partie du métal soit ou non primitivement combinée à l'azote, elle passe intégralement à l'état de sel et déplace la même quantité d'hydrogène.

En réalité, la notion de « solubilité » de gaz dans les métaux a été introduite pour interpréter la loi de proportionnalité entre le gaz absorbé et la racine carrée de la pression loi qui se vérifie dans un assez grand nombre de cas. Indiquons rapidement le raisonnement fait : Supposons le gaz G^2 partiellement dissocié en deux atomes G la loi de Gulberg et Waage donne (p = pressions, m = masses de gaz absorbé k = constantes)

$$(1) \quad p_{G^2} \propto p = k_1 p_G^2.$$

Si les atomes sont solubles dans le métal, la loi d'Henry donne :

$$(2) \quad m = k_2 p_g$$

D'où en combinant (1) et (2) :

$$m = k_2 \sqrt{\frac{p}{k_1}} = k \sqrt{p}. \quad (\text{C. Q. F. D.})$$

Or, nous ne pensons pas, quant à nous, qu'il soit indispensable d'invoquer la loi d'Henry pour arriver au même résultat. Considérons, en effet, le métal dans lequel le gaz est uniformément réparti (1 phase), en équilibre avec le gaz libre. D'une part, la vitesse de passage du gaz de la phase solide à la phase vapeur est forcément proportionnelle à la concentration en gaz sur la métal, et d'autre part, la vitesse de passage de la phase vapeur à la phase solide est proportionnelle à la pression du gaz actif. Si l'on admet que les atomes sont seuls à réagir, à l'équilibre, où les deux vitesses doivent être égales, on aura encore, en n'utilisant que la loi de Guldberg : $m = k\sqrt{p}$. Il faut bien remarquer que nous n'avons fait aucune hypothèse quant à l'état du gaz *dans le métal* ; l'on peut très bien se trouver en présence d'un composé du gaz, pourvu qu'il soit dissous.

La question du choix entre les hypothèses 1) et 2) apparaît donc comme insoluble. Mais au fond, il y a peut-être là une question de terminologie, car il est difficile de différencier exactement ce qu'on peut entendre par « solution de gaz » et « solution de composé défini », et il semble que l'on puisse opter pour une expression ou pour l'autre, quand on se trouve en présence d'un système qui absorbe réversiblement des quantités de gaz variables avec la température et la pression.

L'on a donc parfaitement le droit de dire ces gaz « dissous » *par définition*, en se prévalant d'une certaine analogie avec les systèmes gaz liquides, quant à la loi d'influence de la pression. Cette analogie, cependant, ne peut être poussée bien loin. Essayons, en effet, de nous représenter les choses à l'échelle moléculaire. Il est admis que les particules d'un liquide sont en mouvement, et subissent des chocs qui tendent à les écarter les unes des autres, quoique leurs attractions mutuelles, ou « cohésion », empêchent la plupart d'entre elles de franchir une certaine limite, qui est la « surface libre ». Les autres constituent la phase vapeur et échappent aux attractions, à moins que, par hasard, l'une d'entre elles ne reaperce la surface. La « tension de saturation » est proportionnelle au nombre de molécules libérées, quand la probabilité de « percer » est devenue la même dans les deux sens. Si maintenant, nous ajoutons un gaz inerte à la vapeur, il pourra fort bien arriver à quelques particules de ce gaz de traverser aussi la surface ; subissant la cohésion, elles se comporteront alors exactement comme des molécules de liquide. La « solubilité » représentera donc le nombre de molécules condensées, quand les probabilités de « percer » pour le gaz s'égalisent à leur tour. — Au contraire, à l'état solide, les particules se touchent et ne subissent que des oscillations très faibles autour de positions moyennes, dont l'ensemble constitue un arrangement cristallin. Seules quelques particules périphériques pourraient se décrocher et réaliser la « tension de sublimation ». Si nous ajoutons un gaz inerte, il pourra certainement

arriver à certaines de ses molécules de rencontrer le réseau, et même de s'incruster dans quelques places vacantes. Cette action, toutefois, se limitera aux couches superficielles et rentre dans la catégorie des phénomènes d'« adsorption ». Pour qu'il y ait action plus profonde, il est nécessaire de faire intervenir des forces de valence, qui, en introduisant des liaisons nouvelles, superposeraient un second réseau au premier. Si les deux réseaux sont isomorphes, ils diffuseront l'un dans l'autre jusqu'à réaliser la constance des paramètres réticulaires. Le gaz se sera bien uniformément distribué dans le solide, mais le mécanisme aura été très différent du premier cas envisagé. A l'appui de cette manière de voir, nous remarquerons :

1^o Que les gaz rares sont « insolubles » dans les métaux (Sieverts).

2^o Que les métaux dont les azotures sont très instables ne « dissolvent » pas d'azote (Sieverts et Iwasé).

3^o Que l'étude aux rayons X de structures réticulaires, dans le cas hydrogène-Palladium a effectivement mis en évidence l'existence de réseaux isomorphes (Linde et Borelius)

En résumé, la distinction entre « gaz dissous » dans les métaux, et « composés définis dissous » ne nous paraît pas fondée. La première expression peut prêter à confusion. La seconde, au contraire, aurait l'avantage de rappeler qu'il doit exister des conditions où le composé pur peut apparaître, et d'élargir ainsi le champ des recherches. C'est pourquoi, nous la jugeons bien préférable.

Nous ferons encore une remarque : Nous avons dit plus haut, que le long des branches AB, l'azote ne pouvait être que « dissous » dans l'azoture, et il semble qu'il y ait là une contradiction. En réalité l'azoture est extrêmement poreux, et nous avons la conviction qu'il ne s'agit là que d'un phénomène d'« adsorption ». Nous ne citerons qu'un fait à l'appui de cette hypothèse : l'azoture, noyé dans du tétrachlorure de carbone (liquide mouillant bien) et rapidement recouvert d'une cloche graduée, dégage (lentement à froid) des quantités appréciables d'azote — sans d'ailleurs qu'il soit très simple de faire des mesures précises, en raison des gaz de CCl_4 , qui se dégageraient aussi si l'on venait à chauffer dans le but d'accélérer et de terminer le déplacement de l'azote. Il serait donc plus correct d'appliquer la loi des phases en considérant une phase de plus (la phase adsorbée), et un facteur physique de plus (la tension superficielle). Cela ne change en aucun cas la variance.

Nous concluons donc, en définitive, qu'il existe un azoture de chrome, de formule CrN , capable d'une part d'adsorber de petites quantités d'azote (libérables par abaissement de pression, suivant les branches AB de la figure 47), d'autre part de se dissocier en deux phases, l'une formée de sa propre solution dans le chrome, l'autre d'azote (palier BC). Quand il est entièrement décomposé, la concentration de la solution solide résiduelle diminue progressivement en imposant au système des tensions décroissantes (branches CD) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que du chrome pur ⁽¹⁾.

(1) Dans une conférence récemment publiée (Bull. soc. ch., août 1928 p. 776), M. P. Dutoit a émis quelques hypothèses sur les azotures en général, et, en particulier, sur le nitrure de chrome. Il

Cela étant, la loi de la racine carrée des pressions s'applique-t-elle ou non aux systèmes chrome-azote et manganèse-azote ? Si nous formons les rapports $\frac{\sqrt{p}}{m}$, nous trouvons dans le premier cas des valeurs très faibles jusqu'aux environs de 40 grammes d'azote, qui croissent ensuite rapidement, passent par un maximum et décroissent légèrement. Dans le second cas, elles croissent sans interruption, d'abord lentement, puis plus vite, sauf à 1175° (Yukoff) où elles se maintiennent à peu près constantes aux environs de 7, avec les unités adoptés.

Une expression du genre $(k_1 p + k_2 \sqrt{p})$, comme celle proposée par Sieverts pour le système hydrogène-palladium, et qui représenterait une action mixte de molécules et d'atomes, ne conviendrait pas non plus : Sur la plupart des isothermes, en effet, nous aurions $k_1 < 0$ et ceci n'a plus aucune signification. Elle ne permettrait d'ailleurs pas de prévoir l'inflexion et le changement de concavité au voisinage des paliers, que l'on constate sur nos isothermes chrome-azote ; surtout aux hautes températures, et qui, propre également au système hydrogène-palladium, n'a jamais reçu d'explication.

La fonction $m = f(p)_T$ apparaît donc comme très compliquée. Ceci ne met pas forcément en défaut les raisonnements faits plus hauts : la racine carrée de la pression (ou la pression elle-même) peut fort bien se mettre en facteur, si le phénomène dépend aussi d'autres variables (par exemple les constantes réticulaires) dont nous ignorons la variation. Il semble bien que la loi de la racine carrée ne s'applique en tous cas qu'à des intervalles de concentrations assez faibles, en particulier aux métaux pour lesquels les absorptions mesurées ont été très petites.

II. — Tensions de dissociation de l'azoture chrome

Nous allons maintenant mettre en équation les tensions fixes correspondant aux paliers des isothermes de la figure 15. Soit $\mathcal{A}$ la quantité de chaleur qu'il faut fournir à CrN pour libérer une molécule d'azote. Soit p la tension fixe correspondant à la température absolue T . Elevons cette température de dT , la pression s'accroît de dp , et il est parfaitement légitime, d'écrire d'après la relation de Clapeyron :

$$-500 \mathcal{A} \frac{dT}{T^2} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Mais il faut prendre garde à la signification de $\mathcal{A}$: quand deux molécules se

considère que les métaux, suivant leur électro-affinité, s'unissent à l'azote, tantôt par des valences proprement dites ou polaires (Li, Ca, etc.), tantôt par des valences de coordination, à la manière des combinaisons de molécules neutres que sont les sels complexes (Ti, V etc.). Le chrome serait donc des deux propriétés et conduirait à deux isomères : 1° un azoture à caractère métallique, attaquant par les acides en donnant quantitativement de l'ammoniaque, que l'on peut obtenir, *contenu dans un excès de chrome* par action de N sur Cr à très haute température ; 2° un azoture noir et inattaquable, préparé par la réaction $\text{CrCl}_3 + \text{NH}_3$, se dissociant irréversiblement si on le chauffe.

Sans insister sur l'inexactitude matérielle de ce dernier point, nous pensons que l'étude que nous publions ici, et qui résume nos recherches de cinq années, prouve suffisamment qu'il ne s'agit en réalité que d'un seul et même azoture, tantôt dissous dans le chrome, et tantôt pur.

dissocient en empruntant au milieu, une quantité de chaleur égale à la chaleur moléculaire de formation L , il apparaît une molécule de chrome naissant, qui dissout c molécules d'azoture non dissocié, en empruntant une quantité de chaleur supplémentaire λc . c est la solubilité de l'azoture exprimée en molécules doubles par molécule de chrome, et λ la chaleur latente bimoléculaire de dissolution de l'azoture. L'on a donc :

$$\mathcal{L} = L + \lambda c,$$

et en remplaçant dans l'expression différentielle :

$$(1) \quad -500 (L + \lambda c) \frac{dT}{T^2} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Essayons d'abord de calculer c , et pour cela exprimons (1) au moyen des variables T, c :

$$-500 L \frac{dT}{T^2} - 500 \lambda c \frac{dT}{T^2} + \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} dT + \frac{\partial p}{\partial c} dc \right) = 0.$$

Si l'on remarque qu'à concentration constante,

$$-500 L \frac{dT}{T^2} + \left| \frac{dp}{p} \right|_c = 0,$$

on aura :

$$(2) \quad -500 \lambda c \frac{dT}{T^2} + \left| \frac{\partial (\log p)}{\partial c} \right|_T dc = 0.$$

Telle est l'équation différentielle de la solubilité de l'azoture de chrome dans le chrome. Pour l'intégrer, il faudrait connaître la relation $p = f(c)_T$, et nous avons vu que cette relation ne paraît répondre à aucune forme simple. Il est donc difficile de poursuivre le calcul dans ce sens.

Mieux vaut pratiquement, admettre que l'on a, dans un intervalle suffisamment restreint, une variation linéaire de la chaleur globale $\mathcal{L}$ en fonction de T :

$$\mathcal{L} = \alpha T + \beta,$$

d'où en remplaçant dans (1) et en intégrant :

$$\log p = \alpha \log T - \frac{\beta}{T} + \text{Const.}$$

La figure 18 représente la courbe des tensions fixes en coordonnées $\left(\log p, \frac{1}{T} \right)$. On voit que ce n'est pas une droite, comme dans les systèmes univariant habituels. Les points à 980° et à 1000° ont été obtenus en admettant que les paliers, sur le réseau (fig. 15) se confondent avec la tangente à l'extrémité de ces isothermes. Pour 1000° la valeur ainsi admise paraît cependant un peu faible. Nous avons ajouté également le point de dissociation isobare, relevé sur la figure 13 et qui paraît voisin de 1015° (le début de dissociation étant attribué au gaz contenu dans CrN).

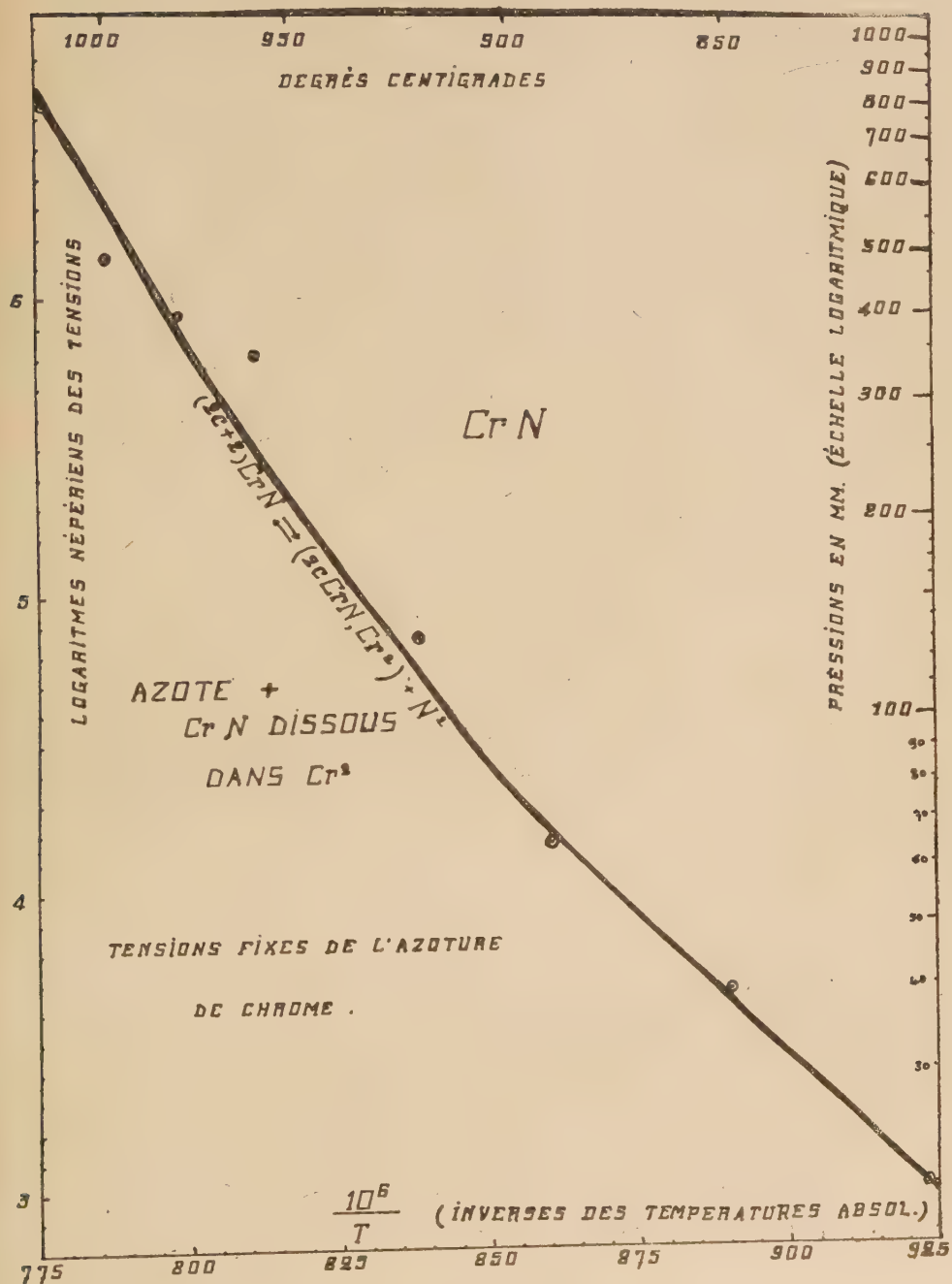


Fig. 18.

En calculant les constantes au moyen des valeurs soulignées (corrigées par la courbe) nous avons obtenu :

$\alpha = + 96,144 \qquad \beta = - 88\,444 \qquad \text{Const.} = - 750,61,$

d'où pour l'équation de la courbe de tensions fixes :

$$\log p = 96,144 \log T + \frac{88\,444}{T} - 750,61$$

cette formule représente très convenablement nos résultats, comme on peut le voir sur le tableau ci-dessous :

t°	$\frac{10^6}{T}$	log p	
		obtenu	calculé
810	923,4	3	3
850	890,5	3,65	3,57
890	859,9	4,21	4,23
920	838,2	4,75	4,75
960	811,1	5,50	5,53
980	798,1	5,95	5,92
1 000	785,5	6,33	6,33
1 015	776,4	6,67	6,72

REMARQUE. — Si l'on tenait à considérer l'azote comme « dissous », nous aurions en appelant λ , sa chaleur moléculaire de dissolution, et c_1 la solubilité moléculaire dans une molécule de chrome, la chaleur globale :

$$\mathcal{Q}_1 = \frac{1}{1 - c_1} (L + c_1 \lambda_1).$$

cette expression ne diffère de $\mathcal{Q}$ qu'en apparence :

On voit facilement en effet que c_1 représente la concentration que l'on peut directement obtenir par dosage d'azote, et λ_1 la chaleur immédiatement mesurable au calorimètre, par attaque acide du produit. Entre c_1 , λ_1 et c , λ définis plus haut, il apparaît donc les relations :

$$\lambda_1 = \lambda + L$$
$$c_1 = \frac{c}{c + 1}.$$

En remplaçant, l'on vérifie facilement que $\mathcal{Q}_1 = \mathcal{Q}$. Ceci montre bien que l'état moléculaire de l'azote dans le chrome n'a aucune influence.

CONCLUSION

Le principal résultat de ce travail a été de mettre en évidence une analogie très nette entre la dissociation de l'azoture de chrome et celle de l'hydruure de palladium. En raisonnant sur le réseau d'isothermes obtenu, nous avons conclu que l'azoture de chrome était d'une part capable d'adsorber de petites quantités d'azote, et d'autre part soluble dans le chrome, d'autant plus que la température s'élève ; c'est pourquoi le système n'est qu'exceptionnellement univariant.

Le manganèse, jusqu'à des pressions de l'ordre de 1 atmosphère et demi, ne donne que des solutions d'azoture dans lui-même mais la ressemblance avec les courbes du chrome, montre bien que l'azoture doit exister pur à des pressions plus élevées.

En rapprochant ces faits d'observations relevées sur des systèmes gaz-métaux très divers, la solubilité des produits de la réaction dans les métaux, apparaît comme tout à fait générale. C'est probablement là l'explication des « gaz dissous » couramment rencontrés. Nous avons d'ailleurs à ce propos, discuté sur ce terme et conclu à son impropriété.

Accessoirement, nous avons :

1^o Mis au point des méthodes et des appareils de mesures pour étudier de près ces phénomènes, d'une part à l'absorption, d'autre part à la dissociation, analysant avec soin les diverses causes d'erreurs.

2^o Étudié, dans ce but, quelques propriétés aux hautes températures de la silice fondue ou pulvérulente : gaz « dissous » et perméabilité notamment.

3^o Étudié, de même, les gaz dégagés dans le vide par des métaux et des amalgames divers, portés à haute température.

4^o Proposé une méthode d'exploration rapide des zones de réaction entre gaz et métal

5^o Étudié l'action de l'azote sur le fer, réduit ou pyrophorique, vérifié que les absorptions, faibles dans deux des cas, quoique plus intenses que celles mesurées par d'autres auteurs, étaient bien réversibles.

6^o Fait à ce sujet quelques remarques générales sur les difficultés de mesure directe dans les cas de faibles absorptions.

7^o Étudié en fonction du temps et de la température, l'absorption de l'azote sous 760 millimètres, par des chromes et des manganèses d'origines et de degrés de divisions variables.

8^o Conclu, d'une manière générale, à la difficulté d'accéder à des équilibres effectifs si l'on ne part pas de métaux pyrophoriques, bien que le manganèse soit toujours plus actif que le chrome.

9^o Reconnu l'influence catalysante de certaines impuretés, capables de modifier d'une part les seuils, d'autre part les vitesses d'absorption, bien que cette influence soit d'autant moindre que la température est plus élevée.

10° Constaté et expliqué une anomalie présentée par le manganèse d'origine aluminothermique, qui donne lieu à des absorptions particulièrement intenses.

11° Reconnu d'autre part l'inutilité d'essayer d'accroître la porosité du métal (dépôt électrolytique) si l'on ne sépare pas mécaniquement les grains les uns des autres, la porosité disparaissant vite, par agglomération des métaux, bien au-dessous de leur point de fusion.

12° Enfin, interprété quantitativement la courbe des tensions fixes de l'azoture de chrome.

Nous espérons ainsi avoir attiré l'attention des chercheurs, sur l'intérêt à la fois théorique et pratique, que peut présenter une catégorie de phénomènes, encore mal connus, on étudiés à des fins trop strictement utilitaires.

LITTÉRATURE

Il est impossible de donner ici une bibliographie complète de la question. Nous ne mentionnons que les mémoires les plus saillants, ou qui nous ont été d'une utilité directe.

- (1) CAULLETET, *C. R.*, **61**, 850 (1865).
- (2) GRAHAM, *C. R.*, **64**, 1067 (1867).
- (3) TROOST et HAUTEFEUILLE, *C. R.*, **76**, 562 (1873).
- (4) PARRY, *Deut. ch. Ges.*, **13**, 2339 (1881).
- (5) MULLER, *Ber. ch. Gesel.*, **12**, 93 (1879).
- (6) BELLOC, *Bull. soc. enc.*, **110**, 492 (1908).
- (7) DUMAS, *C. R.*, **86**, 65 (1878); *C. R.*, **90**, 1027 (1880); *Ann. ch. ph.* (5) **14**, 289 (1878).
- (8) DELACHANAL, *C. R.*, **148**, 561 (1909).
GUILLEMIN et DELACHANAL, *C. R.*, **151**, 881 (1910).
- (9) LOCKYER, *C. R.*, **89**, 514 (1879).
- (10) BELLATI et LUSSAND, *Jahrb.*, 344 (1889).
- (11) HORBECK et LUNGE, *Z. an. ch.*, **16**, 50 (1898).
- (12) BELLOC, *Rev. Gen. Sc.*, 1919, 131.
- (13) AUSTIN, *Ir. and St.*, I, 86, II, 236 (1912).
- (14) ALLEMAN et DARLINGTON, *J. Frk. Inst.*, **185**, 161, 337, 461 (1918).
- (15) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. ch.* (5), **7**, 155 (1875).
- (16) JORDAN et ECKMAN, *Bureau of Standards*, 514 (1925).
- (17) GOERENS et PAQUET, *Ferrum*, **12**, 57 à 64 et 73 à 81 (1915).
- (18) LANGMUIR, *J. Am. Soc.*, **40**, 1361 (1918); **35**, 105 (1913); **34**, 1310 (1912).
- (19) SWEETSER, voir DUSHMAN, *Gen. El. Rev.*, **24**, 252 (1921).
- (20) RYDER, *J. Am. Soc.*, **40**, 1656 (1918).
- (21) GUICHARD, *Ann. ch.*, [9] **6**, 293 (1916).
GUICHARD et JOURDAIN, *Bull. soc. ch.* [4], XI, 921 (1912).
- (22) NEUMAN, *Monas. ch.*, **13**, 40 (1897).
- (23) LEDEBUR, *St. und Eis.*, 1895, 376.
- (24) CAIN et PETTJOLIN, *Bur. of Sbd.*, 118, 119.
CAIN et ADLER, *Bur. of Sbd.*, 350 (1919).
- (25) OBERHOFFER, *Stahl und Eis*, **39**, 1584 (1919); **44**, 113 (1924).
- (26) CHAUDRON et BLANC, *C. R.*, **175**, 885 (1922).
- (27) WALKER et PATRICK, 8th *Ind. Cong. of Appl. Chem.*, **21**, 139 (1912).
- (28) ALLEN, HARBORD et TWINHAM, *Iron*, XVI, 132; *Ir. St. Inst.*, 1896, II, 161.
- (29) BRAUNE, *Du rôle de l'azote dans les fers et aciers*, Bâle, 1905; voir *Rev. Mgie* (1905), **2**, 361 et 497.
- (30) TSCHICHEWSKI, *Ir. and st. Inst.*, **92**, 47 (1915).
- (31) DE OSA, *Rev. Mgie*, 1908, 493.
- (32) OBERHOFFER et PUROWARSKY, *St. und Eis*, **42**, 801 (1922).
- (33) GOUTAL, *Rev. Mgie*, **7**, 6 (1910).
- (34) GUYE et GERMAN, *C. R.*, **159**, 154; **159**, 225 (1916); *J. ch. ph.*, 1916, **14**, 195.
- (35) GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Rech. ph. ch.* I, 176.
GAY-LUSSAC, *Ann. ch.*, (1), **45**, 221 (1830).

- (37) CARON, *C. R.*, **63**, 1129 (1866).
- (38) GRAHAM, *Ph. Mag.*, (4) **32**, 503 (1866); **36**, 63; **38** 459 (1869); *C. R.*, **63**, 471 (1866); **66**, 847 et 1014 (1868); **68**, 101 et 511 (1869); *Ann. ch.*, (4), **12**, 506 (1867); (4), **14**, 315; **15**, 501; **16**, 188 (1868).
- (39) TROOST et HAUTEFEUILLE, *C. R.*, **76**, 562 (1873); **78**, 686, 807, 968 (1874); **80**, 788 (1875); *Ann. ch.*, [5], **2** (1874), 273.
- (40) BERTHELOT, *C. R.*, **94**, 1377 (1882); *Ann. ch.*, (7), **22**, 289 (1901).
- (41) NEUMAN et STREINTZ, *Mon. f. ch.*, **12**, 642 (1891).
NEUMAN, *Mon. f. ch.*, **13**, 40 (1892).
- (42) BAXTER, *Ann. Journ.*, **22**, 351 (1899).
- (43) LENZ, *J. ph. ch.*, **108**, 438 (1869).
- (44) CAILLETET, *C. R.*, **80**, 319 (1875).
- (45) THUDICULUM et HACKE, *J. ch. Soc.*, (2) **251** (1876).
- (46) SORET, *C. R.*, **107**, 733 (1888); **108**, 1298 (1889).
- (47) HUTTIG, *Z. an. ch.*, (39) 1926-27. Bonne bibliographie hydrures.
HUTTIG et BRODKARB, *Z. an. ch.*, **144**, 341-6 (1925).
- (48) JOSS et HUTTIG, *Z. elecch.*, **32**, 201 (1926).
- (49) LE CHATELIER, *B. soc. ch.*, (3), **5**, 843 (1891); *C. R.*, **121**, 323 (1895).
- (50) HEYCOCK et NEVILLE, *J. ch. Soc.*, **67**, 1024 (1895).
- (51) ROTHER, *Ber. K. Sächs. Ges. Wiss.*, **64**, 6 (1912).
- (52) BARNBORD et BAILLARD, *Ch. Met. Ing.*, (1921) **24**, 132.
- (53) GUTBIER, *Z. an. ch.*, **96**, 182 (1916).
GUTBIER, OITENSTEIN et WEISE, *Ber. dt. ch. G.*, (1919), **52**, 1368.
GUTBIER et MAISCH, *Ber. Dt. Ch. G.*, (1919), **52**, 1370, (1919), **52**, 2275.
- (54) SIEVERTS, *Z. ph. ch.*, **60** (1907), 29; **77** (1911), 591; **88** (1914), 88 et 451; *Ber.*, **42** (1909), 338; **43** (1910), 893; **45** (1912), 221; *Z. an. ch.*, **64** (1909), 29; *Z. an. and alg. ch.*, **92** (1915), 329; *Z. Elk. ch.*, **16** (1910), 707; *Stahl et Eisen*, **29** (1909), 1248; **43** (1910), 893; *Ind. z. Métl.*, **3**, (1912), 37.
SIEVERTS et BERGNER, *Ber.*, **44**, 2394; **45**, 2576.
SIEVERTS et KRUMBHAAR, *Z. ph. ch.*, **74**, 277 (1910).
SIEVERTS et JURISCH, *Ber.*, **45**, 221.
SIEVERTS et HAGENACKER, *Z. f. ph. ch.*, **68**, 115 (1909).
SIEVERTS et LOESSMER, *Z. an. ch.*, **76** (1912).
- (55) IWASAKI, 134th report from the Research Int. for Ir., St. et oth. Mét., *Sc. Reports of Tôhoku Imp. University*, I-XV, n° 4 (1926).
- (56) HOITZEMA, *Arch. Neerl.*, (1), **30**, 44 (1897); *Z. ph. ch.*, **17**, 1 (1895).
- (57) LAMBERT et GATES, *Proc. Ry. Sc. A.*, **108**, 456 (1925).
- (58) GILLESPIE et HALL, *J. Am. Ch. S.*, **48**, 1207 (1926).
- (59) URIDE et BORELIUS, *Ann. d. Ph.*, **84**, 747 (1927).
- (60) SIEVERTS et COLB, *Z. an. et alg. ch.*, **131** (1923), 65; **146** (1925), 149; **150** (1926), 261; **153** (1926), 289; **172** (1928), 1; *Ber.*, **59** (1926), 2891.
- (61) MOISSAN, *C. R.*, **1** **6**, 587 (1903); **134**, 18 (1902); **134**, 71 (1902); **127**, 29 (1898).
- (62) BRÖNSTED, *Z. elk.*, 1914, **20**, 81.
- (63) MALDELHAUR et ROLL HANSEN, *Z. an. ch.*, (1913), **82**, 132.
- (64) KRAUS et HURD, *J. Am. Ch. Soc.*, (1923), **45**, 2559.
- (65) WINKLER, *Ber.*, **24**, 1975 (1891).
- (66) GAUTHIER, *C. R.*, **13**, 100 (1902).
- (67) GUNTZ, *C. R.*, **133**, 1209 (1901); **133**, 872 (1901).
- (68) WURTZ, *C. R.*, **18**, 702 (1844); **89**, 1006 (1879); **90**, 22 (1880).
- (69) BOUGANET, *C. R.*, **148** (1909), 415.
- (70) WEICHSELFELDER, *Lieb. Ann.*, **447** (1926), 64.
- (71) JOB et REICH, *C. R.*, **177** (1923), 1439.
- (72) FISCHER et SCHRÖTTER, *Ber.*, **43**, 1465 (1910).
- (73) OUVRARD, *C. R.*, **114**, 120 (1892).
- (74) GUNTZ, *C. R.*, **123**, 995 (1896).

- (75) DESLANDRES, *C. R.* **121**, 886 (1895).
 - (76) MOISSAN, *C. R.*, **127**, 497 (1898); *Bull. soc.*, [3], **21**, 881 (1899); *Ann. ch. ph.*, [7], **18**, 318 (1899).
 - (77) BRIEGLEB et GENTHER, *Lieb. Ann.*, **123**, 228 (1862).
 - (78) SMITS, *Rec. tr. ch.*, *P. B.*, **15**, 135 (1896).
 - (79) MALLET, *Ch. N.*, **33**, 29 (1878).
 - (80) MALLET, *Ch. N.*, **3**, 238; *J. ch. Soc.*, **2**, 349 (1876).
 - (81) FRANCK et ROSSEL, *C. R.*, **21**, 941 (1895).
 - (82) MATIGNON, *C. R.*, **131**, 891 (1900).
MATIGNON et DELÉPINE, *C. R.*, **131**, 837 (1900); **132**, 36 (1901).
 - (83) YLKOFF (ou SHUKOV), *J. soc. ph. ch. Russe*, **40**, 457 (1908); **42**, 40 (1910); *Ann. inst. an. ph. ch.*, **3**, 14, 41 (1926).
 - (84) WLUTEHOUSE, *J. ch. Ind.*, **26**, 738.
 - (85) MUTHMAN, WEISS et RIEDELBAUCH, *Lieb. An.*, **335**, 92 (1907).
 - (86) PHELINGER, *Mon. f. ch.*, **15**, 391, 401 (1894).
 - (87) WEDEKING et VEIT, *Ber.*, **41**, 3769 (1908).
 - (88) ANDREW, *Tr. and St. Inst.*, 1912, 210.
 - (89) FENÉE, *C. R.*, **127**, 497 (1898).
 - (90) FENÉE, *Bull. soc.*, [3], **25**, 618 (1901).
 - (91) HABER et VAN OORDE, *Z. f. an. ch.*, **44**, 357 (1905).
 - (92) LEU, Thèse, Lausanne, 1925.
 - (93) SLADE et HIGSON, *Ch. Soc.*, **115**, 215 (1919).
 - (94) HENDERSON et GALLETT, *J. Soc. ch. Ind.*, **27**, 387 (1908).
 - (95) DESPRETZ, *Ann. ch. ph.*, **42**, 122 (1829).
 - (96) BERTHELOT et THÉNARD, *Traité de Chimie* (1834), 434.
 - (97) BUFF, *Lieb. Ann.*, **83**, 375 (1852).
 - (98) SAVART, *Pog. Ann.*, **1** 5, 37 (1865).
 - (99) ROGSTADT, *J. pk. ch.*, **86**, 307 (1867).
 - (100) WARREN, *Ch. N.*, **55**, 155 (1887).
 - (101) FOWLER, *Ch. Soc.*, **79**, 285 (1901).
 - (102) HENDERSON et BEILBY, *Ch. Soc.*, **79** et **80** [468], 1245 (1901).
 - (103) BAUR et WOERMAN, *Z. f. ph. ch.*, [52], 467 (1905).
 - (104) CHARPY et BONNERAT, *C. R.*, **153**, 9 4 (1914).
 - (105) NOYES et SMITH, *J. Am. Ch. Soc.*, 1921, **3**, 475.
 - (106) LE CHATELIER, *Bull. soc. ch.*, [2] **48**, 342 (1187).
 - (107) GUNTZ, *C. R.*, **128**, 996 (1899).
 - (108) CHARPY, *C. R.*, **148**, 560 (1909).
 - (109) GELOSO, Thèses, Paris, 1926, 105.
 - (110) MOISSAN, *C. R.*, **88**, 180 (1879).
 - (111) LUCKOW, *h. Ztg.*, **15**, 740 (1891).
 - (112) GUNTZ, *Bull. soc. ch.*, **7**, 278 (1892).
 - (113) SMITH, *J. Am. ch. Soc.* **25**, 883 (1903).
 - (114) MYERS, *J. Am. ch. Soc.*, **26** (1904), 1124.
 - (115) COHEN et KETTEMBEIL, *Z. an. Ch.*, **38**, 217 (1905).
 - (116) KNUDSEN, *Ann. der Phys.*, **28**, (1909), 81.
 - (118) VAN T'HOFF, *Z. ph. ch.*, **5**, 322 (1890).
 - (119) SHERWOOD, *J. Am. ch. Soc.*, **40**, 1645 (1918); *Phys. Rev.*, **12**, 448 (1918).
-

Appendice.

Détail des mesures.

Tableau I. - Gaz de la silice vitreuse.

60 cm² de surface. - 0 cm, 5 d'épaisseur

Température t°	Temps à t° Heures	cm ³ recueillis	Température du Laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0° - 760 ^{mm}
450°	1	0,05	18	759	0,05
	2	0,09	19	759	0,08
	3	0,11	19	759	0,1
	5	0,11	20	760	0,1
750°	2	0,21	23	758	0,2
	5	0,26	23	758	0,25
	7	0,26	24	757	0,25
950°	3	0,32	19	745	0,3
	8	0,37	23	748	0,35
	12	0,37	22	750	0,35
1150°	4	0,44	21	745	0,4
	6	0,44	22	748	0,4
1250	2	0,43	20	753	0,4

Tableau II. - Gaz de la silice précipitée.

$$n = 0,216$$

Température t°	Temps à t° Heures	cm ³ recueillis	Température de Laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0° - 760 ^{mm}	cm ³ dégagés pour 1 gr de SiO ₂
150	1	0,02	20	763	0,02	0,09
	2	0,03	20	763	0,03	0,14
	4	0,03	20	763	0,03	0,14
750	2	0,20	20	763	0,19	0,83
	5	0,20	20	763	0,19	0,83
970	2	0,54	22	764	0,5	2,3
	3	0,64	22	764	0,6	2,8
	5	0,64	22	764	0,6	2,8
1180	2	1,00	22	763	0,9	4,2
	5	1,10	22	763	1,03	4,8
	8	1,10	20	762,5	1,03	4,8
1250	2	1,10	20	762	1,03	4,8

Tableau III. - Gaz du fer réduit ; $p = 1^{\text{st}} 57$

Température t°	Temps à t° heures	cm ³ recueillis	Température du laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0,760	cm ³ dégagés pour 1 gr. de métal
550°	2	0,75	23	756	0,7	0,45
	5	0,90	23	756	0,8	0,5
	8	0,90	23	756	0,8	0,5
900	3	1,28	19	760	1,2	0,75
	5	1,28	19	760	1,2	0,75
1000	3	1,34	19	760	1,25	0,8
	5	1,34	19	760	1,25	0,8
1200	2	1,34	19	760	1,25	0,8

Composition du gaz	$H^2 = 60\%$	$CO^2 = 20\%$	$N^2 = 20\%$
-----------------------	--------------	---------------	--------------

Tableau IV. - Gaz du chrome Ducru (électrolytique)
 $p = 4^{\text{e}}$

Température t°	Temps à t° heures	cm ³ recueillis	Température du laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0,760	cm ³ dégagés pour 1 gr. de métal
530°	1	13,1	21	757	12,1	3,03
	2	15	21	757	13,9	3,47
	3	15,2	21	757	14,05	3,5
	5	15,3	23	756	14,05	3,5
800	2	16,2	19	754	14,95	3,7
	5	16,2	21	756	14,95	3,7
1000	2	16,2	21	756	14,95	3,7

Composition du gaz	$H^2 = 77\%$	$N^2 = 23\%$
-----------------------	--------------	--------------

Tableau V. - Gaz du chrome allemand (électrolytique.)
 $p = 4^{\text{e}}$

Température t°	Temps à t° heures	cm ³ recueillis	Température de laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0,760	cm ³ dégagés pour 1 gr. de métal
530°	2	2,60	21	757	2,4	0,6
	4	3,25	21	757	3	0,75
	7	3,25	21	756	3	0,75
830°	1	3,36	19	754	3,12	0,78
	3	3,56	20	754	3,3	0,8
	5	3,58	21	753	3,3	0,8
1100	2	3,58	21	753	3,3	0,8

Composition du gaz	$H^2 = 75\%$	$N^2 = 25\%$
-----------------------	--------------	--------------

Tableau VI. - Gaz du chrome Moissan ; $p = 4^3$

Température à t°	Temps à t°	cm ³ recueillis	Température de Laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0,760	cm ³ dégagés pour 1 gr. de métal
	heures					
530°	1	12,8	19	756	12	3
	2	13,05	20	756	12,1	3,02
	4	13,1	20	756	12,15	3,04
	7	13,15	21	756	12,15	3,04
800	1	13,25	18	759	12,4	3,1
	2	13,36	19	759	12,45	3,12
	5	13,3	21	760	12,45	3,12
1000	2	13,3	21	760	12,45	3,12

Composition

du gaz $H^2 = 50\%$ $N^2 = 50\%$ Tableau VII. - Gaz du chrome Aluminothermique; $p = 4^3$

Température à t°	Temps à t°	cm ³ recueillis	Température de Laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0,760	cm ³ dégagés pour 1 gr. de métal
	heures					
600	1	1,18	19	762	1,1	0,27
	3	1,20	19	762	1,3	0,33
	5	1,20	19	762	1,3	0,38
800	2	1,6	19	764	1,5	0,38
	5	1,6	21	764	1,5	0,38
1000	2	1,6	21	764	1,5	0,38

Composition

du gaz $H^2 = 60\%$ $N^2 = 40\%$ Tableau VIII. - Gaz du Manganèse Moissan ; $p = 4^3$

Température à t°	Temps à t°	cm ³ recueillis	Température de Laboratoire	Pression atmosphérique	cm ³ dégagés 0,760	cm ³ dégagés pour 1 gr. de métal
	heures					
600	1	3	22	743	2,7	0,7
	3,30	6	22	743	5,4	1,4
	5,30	6	22	743	5,4	1,4
900	2	6,2	23	742	5,6	1,4
	4	6,2	24	741	5,6	1,4
1100	2	6,1	19	750	5,6	1,4

Composition
du gaz $H^2 = 60\%$ $N^2 = 40\%$

Tableau IX. - Gaz du Manganèse Aluminothermique; $p = 48$

Température t°	Temps à t° heures	cm^3 recueillis	Température de Laboratoire	Pression atmosphérique	cm^3 dégagés à $0,760$	cm^3 dégagés pour 1 gr. de métal
600°	1	0,92	22	759	1	0,25
	3	1,4	22	759	1,3	0,33
	5	1,4	23	759	1,3	0,33
940	2	1,85	20	757	1,7	0,42
	5	1,85	22	757	1,7	0,42
1100	2	1,85	23	756	1,7	0,42

Composition

du Gaz

$\text{H}^2 = 60\%$

$\text{N}^2 = 40\%$

Tableau X

Etude dynamique de l'absorption de l'azote par divers métaux

Temps en heures	Température ● $^{\circ}$	Pression en absence de métal mm	Pression d'azote en présence de :					
			3 g Cr Moissan mm	3 g Cr Aluminé mm	3 g Cr Duru mm	3 g Cr allemand mm	3 g. 40 Mn Aluminé mm	3 g. 4 Mn Moissan mm
h	°	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
0	18	760	760	760	760	760	760	760
0,15	300	840	840	840	840	840	840	840
0,30	400	860	860	860	860	860	860	860
0,45	460	870	870	870	870	870	870	870
1,	520	880	880	880	880	880	833	855
1,15	580	890	890	890	890	890	794	820
1,30	640	900	900	835	840	900	618	740
1,45	700	910	910	791	820	910	299	640
2,	760	920	895	669	760	920	152	440
2,15	820	930	875	401	580	868	30	245
2,30	880	940	764	55	210	802	25	80
2,45	940	945	483	20	60	667	"	60
3	1000	950	150	20	25	255	"	40
3,15	1060	955	65	"	"	75	"	"
3,30	1100	960	20	"	"	40	"	"
3,45	1140	966	"	"	"	"	"	"
4,	1180	970	"	"	"	"	"	"

Tableau XI
 Absorption de l'azote par le manganèse Moissan
 à 610° ; $p = 29.300$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{gd'N}{100gr. Me}$	$\delta(N\%)$
0^h	163,9	19	17,9	163,9	34,6	198,5	0	0	0
0,20	173,8	19	17,9	163,2	34,6	197,8	0,7	0,05	$\pm 0,2$
2	171,3	18	17,1	161,3	34,7	196	2,5	0,15	-
5,30	170,3	20	20,2	158,8	34,48	193,3	5,2	0,30	-
23	168,2	18	18,1	157,9	34,7	192,6	5,9	0,35	-

Tableau XII
 Absorption de l'azote par le manganèse aluminothermique à 610° ; $p = 0^s.500$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{gd'N}{100gr. Me}$	$\delta(N\%)$
0^h	223	19	18,9	208,5	34,6	243,1	0	0	0
1	222,3	19	18,9	207,9	34,6	242,5	0,6	0,15	$\pm 0,2$
2	222,3	19	19,5	207,5	34,6	242,1	1	0,25	-
20,30	217,65	17	17,7	204,3	34,8	239,1	4	1	-
25	218,8	19	19	204,7	34,6	239,3	3,8	1	-

Tableau XIII
 Absorption de l'azote par le Cr Moissan à 800°
 $m = 2^g$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{gd'N}{100gr. Me}$	$\delta(N\%)$
0^h	129,4	20	20,9	120,2	34,5	154,7	0	0	0
0,15	123	20	20,9	114,2	34,5	148,7	6	0,4	$\pm 0,2$
0,30	120	21	21,1	111,5	34,4	145,9	8,8	0,6	-
1	110	21	21,4	102	34,4	136,4	18,3	1,2	-
2	103,5	21	21,5	96,2	34,4	130,6	24,1	1,6	-
3	98	21	21,5	91,1	34,4	125,5	29,2	1,9	-
10	91	20	19	85	34,5	119,5	35,2	2,3	-
26	89,6	20	20,5	83,4	34,5	117,9	36,8	2,4	-

Tableau XIV
 Absorption de l'azote par le Cr aluminothermique
 à 800° ; $m = 0,500$

τ	ν	θ'	θ	ν_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{g d'N}{100g. Me}$ pour	$\delta(N\%)$
0^h	218,6	21	19,9	204,4	34,4	238,8	0	0	0
0,15	209	21	19,9	194,8	34,4	229,2	9,6	2,5	$\pm 0,2$
0,30	208,5	21	19,9	194,3	34,4	228,7	10,1	2,6	-
0,45	207,5	20	19,9	193,3	34,5	227,8	11	2,9	-
2	207,3	21	20,5	192,8	34,4	227,2	11,6	3	-
8	199,0	21	17,4	187	34,4	221,4	17,4	4,5	-
22	198,	19	19,2	184,9	34,6	219,5	19,3	5	-

Tableau XV
 Absorption de l'azote par le manganèse aluminothermique
 à 800° ; $p = 0,500$

τ	ν	θ'	θ	ν_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{g d'N}{100g. Me}$ pour	$\delta(N\%)$
0	205,7	20	20,8	191,1	34,5	225,6	0	0	0
0,15	202	20	20,8	187,6	34,5	222,1	3,5	1	$\pm 0,2$
1	195	20	20,5	181,2	34,5	215,7	10	2,7	-
1,30	193,3	20	20	180,2	34,5	214,7	11	2,9	-
17	185,5	15	15,8	175,1	34,8	209,9	15,7	4,2	-
26	184,8	20	17,2	173,9	34,5	208,4	17,2	4,6	-

Tableau XVI
 Absorption de l'azote par le Cr Moissan à 1000°
 $p = 0,668$

τ	ν	θ'	θ	ν_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{g d'N}{100g. Me}$ pour	$\delta(N\%)$
0	189,3	24	21,7	175,3	34	209,3	0	0	0
0,15	173	24	21,2	160,5	34	194,5	14,8	2,9	$\pm 0,2$
0,55	141,9	24	20,5	132	34	166	43,3	8,4	-
1,55	118,3	21	20,9	109,8	34,36	144,2	65,1	12,7	-
20,55	87,1	22	20,1	81,2	34,24	116,4	93,9	18,3	-
22,40	85,2	22	20,1	79,4	34,24	113,6	95,7	18,7	-
38	85,2	22	20,1	79,4	34,24	113,6	95,7	18,7	-

Tableau XVII

Absorption de l'azote par le Mn Moissan à 1000°
 $p = 0,550$.

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	gd'N pour 100gr. Me	$\delta(N\%)$
0 ^h	212,7	21	21,4	197,2	34,4	231,6	0	0	0
0,15	188	21	21,4	174,3	34,4	208,7	22,9	5,6	$\pm 0,2$
0,30	183,5	21	22	170,	34,4	204,4	27,2	6,7	-
0,45	183	21	22,4	169,2	34,4	203,6	28	6,9	-
3,25	182	22	20,3	169,5	34,2	203,7	27,9	6,9	-
10	182,2	22	20,3	169,7	34,2	203,5	27,7	6,8	-

Tableau XVIII

Absorption de l'azote par le Mn aluminothermique
à 1000° ; $p = 0,700$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	gd'N pour 100gr. Me	$\delta(N\%)$
0 ^h	210,8	20	19,3	196,9	34,48	231,4	0	0	0
0,30	164	20	19,8	153	34,48	187,5	43,9	8,5	$\pm 0,2$
2,15	159	21	20,3	148	34,36	182,5	48,9	9,4	-
4	156	23	20,7	145	34,12	179,1	51,3	10	-
5,15	153,5	25	21,2	142,5	33,9	176,4	55	10,6	-
21,30	134,25	19	18,4	125,8	34,6	160,5	70,9	13,1	-
30,30	134,5	21,5	20,7	125	34,3	159,3	71,1	13,8	-
32	134,5	21,5	20,7	125	34,3	159,3	71,1	13,8	-

Tableau XIX

Absorption de l'azote par le Cr aluminothermique
à 1000° ; $p = 0,500$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	gd'N pour 100 gr Me	$\delta(N\%)$
0 ^h	138,8	22	19,8	129,4	34,24	163,6	0	0	0
0,45	117	22	18,5	109,6	34,24	143,8	19,8	5,1	$\pm 0,3$
1,45	93,9	23	19,4	87,3	34,12	121,4	42,2	11	-
2,15	85,5	23	18,6	80,1	34,12	114,2	49,4	12,3	-
3	80,9	23	18,7	75,75	34,12	109,9	53,7	14,2	-
20	66,2	24	17	61,4	34	95,4	68,2	18	-
38	64	24	18	60	34	94	69,6	18,4	-

Tableau XX

Absorption de l'azote par le Cr électrolytique

Quercu à 1000° ; $p = 0^{\circ}508$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	gd'N pour 100gr Me	$\delta(N\%)$
h									
0	195	21	18,3	182,7	34,4	217,1	0	0	0
1	149,5	21	17,6	140,5	34,4	174,0	42,2	11	$\pm 0,3$
3	138,9	21	15,2	131,6	34,4	166	50,1	13	-
24	118,25	19	20,5	110	34,6	144,6	71,5	18,6	-

Tableau XXI

Absorption de l'azote par le Cr électrolytique

allemand à 1000° ; $p = 0^{\circ}581$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	gd'N pour 100gr Me	$\delta(N\%)$
h									
0	154,4	21,5	19,5	144,1	34,3	178,4	0	0	0
0,30	122,3	21,5	20	114	34,3	178,3	30,1	6,7	$\pm 0,3$
1	112,1	21	18,2	105,1	34,4	139,5	38,5	8,7	-
2,45	99,1	20	18,4	92,8	34,5	127,3	51,1	11,4	-
5	93,6	20	18,2	87,7	34,5	122,2	56,2	12,6	-
22	71,5	25	19,2	66,7	34,9	100,6	77,8	17	-

Tableau XXII

Absorption de l'azote par le Cr alumino dégazé

après azoturation à 1000° ; $p = 0^{\circ}500$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	gd'N pour 100gr Me	$\delta(N\%)$
h									
0	87,2	20	18,7	81,6	34,48	116,1	0	0	0
0,45	82	20	19,5	76,5	34,48	76,5	39,6	10,3	$\pm 0,3$
5	60,55	23	20,6	56,3	34,12	56,3	60,2	15,7	-
19	49,5	20	19,2	46,2	34,5	80,7	69,9	18,2	-

Tableau XXIII. Cr pyrophorique à 500° ; $m = 0^{\circ}380$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	gd'N pour 100gr Me	$\delta(N\%)$
h									
0	210	22	20	196,8	34,2	230	0	0	0
0,4	133	22	20,9	123,6	34,2	157,8	72,2	24,6	$\pm 0,2$
0,11	126	22	21,1	117	34,2	151,2	78,8	26,8	-
0,17	124	22	21,3	115	34,2	149,2	80,8	27,5	-
0,22	124	22	21	115,1	34,2	149,3	80,7	27,5	-
1,30	124	22	21	115,1	34,2	149,3	80,7	27,5	-

Tableau XXIV. - Cr pyrophorique à 800° ;
 $m = 0^{\text{g}}480$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{g^d N}{\text{pour } 100 g^d \text{ Me}^e}$	$\delta(N\%)$
0	137,3	22	19,5	184,3	34,2	218,5	0	0	0
0,10	82	22	19,8	76,5	34,2	110,7	107,8	29	$\pm 0,2$
0,20	82	22	19,3	76,6	34,2	110,8	107,7	29	
2	82,1	21	20,2	76,4	34,2	110,6	107,5	29	

Tableau XXV. - Cr pyrophorique à 1000° ; $m = 0^{\text{g}}500$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{g^d N}{\text{pour } 100 g^d \text{ Me}^e}$	$\delta(N\%)$
0	201,8	24	15,8	190,9	34	224,9	0	0	0
0,10	91,7	24	16,9	86,4	34	120,4	104,5	27	$\pm 0,2$
0,20	91,9	24	18,3	86,2	34	120,2	104,7	27	
2	92,8	24	20,5	86,3	34	120,3	104,6	27	

Tableau XXVI. - Mn pyrophorique à 390° ; $m = 1^{\text{g}}105$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{g^d N}{\text{pour } 100 g^d \text{ Me}^e}$	$\delta(N\%)$
0	205,8	20	19,8	191,9	34,5	226,4	0	0	0
0,13	134,8	20	19,8	125,8	34,5	160,3	66,1	7,6	$\pm 0,2$
0,30	129,5	20	19,7	120,8	34,5	155,3	71,1	9	
0,42	122,5	20	19,6	114,3	34,5	148,8	77,6	9,1	
1	121	20	19,6	112,8	34,5	147,3	79,1	9,3	
1,50	108,5	19	19,4	101,3	34,6	135,9	90,5	10,6	
2,26	99	19	19,4	92,3	34,6	126,9	99,6	11,7	
7	67	21	21,5	62,1	34,4	96,5	129,9	15,2	
8	66,5	21,5	20,6	61,8	34,3	96,1	130,3	15,3	
12	65	22	20,8	60,3	34,2	94,5	131,9	15,4	
17	65,5	23	22,1	60,6	34	94,7	131,7	15,4	

Tableau XXVII. - Mn pyrophorique à 800° ; $m = 0^{\text{g}}800$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)_0$	V	ΔV	$\frac{g^d N}{\text{pour } 100 g^d \text{ Me}^e}$	$\delta(N\%)$
0	195,7	22	19,7	182,6	34,2	216,8	0	0	0
0,10	142,3	22	19	133,1	34,2	167,3	49,5	8	$\pm 0,2$
1	141,6	22	18,6	132,9	34,2	167,1	49,7	8	
4	140,1	23	15,8	132,5	34,1	166,6	50	8,1	

Tableau XXVIII. — Mn pyrophorique à 1000° ;
 $m = 0^{\circ} 380$

τ	v	θ'	θ	v_0	$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\%$	V	ΔV	gd'N pour 100 ^g mét. ^g	$\delta(N)$
0	158,7	23	18,7	148,7	34,1	182,8	0	0	0
0,10	138,1	23	19,3	128,8	34,1	162,9	19,9	6,8	± 0 ,
1	138	23	20,2	128,5	34,1	162,6	20,2	6,8	
4	137,9	23	15,7	128,7	34,1	162,8	20,0	6,8	

Tableau XXIX
Dissociation sous 760^{mm} de
l'azoture de chrome ; $m = 0^{\circ} 500$

τ	t	vol. déga- ge 0.760	gd'N pour 100 ^g mét.
5 ^h	500°	0 ^{cc}	29
5	840	0,2	28,9
5	930	3,6	27,8
3	970	6	27
3	1030	10,5	25,5
10	1060	31	18,7
4	1200	49,3	12,6

Tableau XXX
Dissociation sous 760^{mm}
manganèse azoturé ; $m = 0^{\circ} 500$

τ	t	vol. déga- ge 0.760	gd'N pour 100 ^g mét.
3 ^h	400°	0 ^{cc}	15,4
1	560	10,4	12,2
1	700	17,1	10,2
1	850	22,5	8,6
1	1080	31,2	6

Tableau XXXI. — Dissociation de l'azoture
de chrome ; $m = 0^{\circ} 340$

Série	τ heure	t	p	m_a	$m_a + m_c$	N
I	12	810°	190	4,8	4,8	27,3
	4	850	241,5	6,1	6,1	26,8
	4	890	247,5	6,3	6,3	26,7
	3	920	273,5	7	7	26,5
	3	960	332	8,4	8,4	26
	3	980	380	9,7	9,7	25,5
	3	1000	462,5	12	12	24,6
	3	1000	462,5	12	12	24,6
I'	3	1000	462,5	12	12	24,6
	2,30	980	388	9,9	9,9	25,4
	2,30	960	337	8,6	8,6	25,8
	4	920	275	7	7	26,5
	4	890	253,5	6,4	6,4	26,7
	5	850	243	6,1	6,1	26,8
	8	810	196	5	5	27,2
	8	810	196	5	5	27,2

$$V_e = 3^{cc}, 7$$

$$m_e = 4^{mg}, 8$$

Série	τ	t	μ	m_a	$m_a + m_e$	N
II	Heure 11	810	10,3	0,2	5	27,2
	5	850	68,5	1,7	6,5	26,7
	4	890	109,5	2,7	7,5	26,3
	4	920	199,5	5	9,8	25,4
	3,30	960	332,5	8,4	13,2	24
	3,30	980	377,5	9,6	13,4	23,6
	3	1000	460	11,9	16,7	22,8
II'	3	1000	460	11,9	16,7	22,8
	3	980	378	9,6	14,4	24
	3,30	960	332	8,4	13,2	24,1
	3,30	920	203	5,1	9,9	25,4
	5	890	112	2,8	7,6	26,2
	5	850	72,2	1,8	6,6	26,6
	6	810	22,1	0,6	5,4	27

$$V_e = 11,4$$

$$m_e = 14,7$$

III	10,30	810	20,2	0,5	15,2	23,4
	6	850	41,5	1	15,7	23,2
	5	890	63,5	1,6	16,3	22,9
	4,30	920	133	3,3	18	22,3
	4	960	309,5	7,8	22,5	20,6
	3	980	356,7	9,1	23,8	20,1
	3	1000	437	11,3	26	19,3
III'	3	1000	437	11,3	26	19,3
	4	980	356	9,1	23,8	20,1
	4	960	305,4	7,7	22,4	20,6
	4	920	136	3,4	18,1	22,2
	5	890	62,8	1,6	16,3	22,9
	5	850	43	1	15,7	23,2
	6	810	20,7	0,7	15,4	23,3

$$V_e = 19,6$$

$$m_e = 25,3$$

IV	10,30	810	20,3	0,5	25,8	19,4
	5	850	34,9	0,8	26,1	19,2
	4	890	56,9	1,4	26,7	19
	4	920	126	3,2	28,5	18,3
	4	960	251,9	6,4	31,7	17,1
	3,30	980	334	8,5	33,8	16,3
	2,30	1000	410	10,6	35,9	15,5

Série	τ	t	ρ	m_a	$m_a + m_e$	N
	heure					
IV'	2,30	1000	410	10,6	35,9	15,6
	3,30	980	339	8,6	33,9	16,3
	4	960	254	6,4	31,7	17,1
	4,30	920	120	3,5	28,8	18,2
	5,30	890	57,3	1,4	26,7	19
	5,30	850	35,2	0,8	26,1	19,2
	6	810	21,7	0,5	25,8	19,4

$$V_e = 22,5$$

$$m_e = 29,1$$

V	8	810	19,7	0,5	29,6	17,9
	8,30	850	34,7	0,8	29,9	17,8
	5	890	63	1,6	30,7	17,5
	5	920	126	3,2	32,3	16,9
	5	960	243,7	6,2	35,3	15,7
	8,30	980	310,1	7,8	36,9	15,1
	8	1000	393,1	10,1	39,2	14,2
V'	3	1000	10,5	10,1	39,2	14,2
	3	980	53,7	8	37,1	15
	3,30	960	62,7	0,1	35,4	15,6
	4	920	126,4	3,2	32,3	16,9
	4	890	179,3	1,6	30,7	17,5
	5	850	241,5	0,9	36,6	15,2
	6	810	272,3	0,5	29,6	7,9

$$V_e = 27,6$$

$$m_e = 35,7$$

VI	7,30	810	10,5	0,2	35,9	15,6
	5	850	53,7	0,9	36,6	15,2
	4	890	62,7	1,6	37,3	15
	4	920	126,4	3,2	38,9	14,4
	3,30	960	179,3	4,5	40,2	13,8
	4	980	241,5	6,1	41,8	13,2
	3,30	1000	272,3	6,9	42,6	13
VI'	3,30	1000	272,3	6,9	42,6	13
	3,30	980	245	6,2	41,9	13,2
	4	960	179,9	4,5	40,2	13,8
	4	920	134,7	3,4	39,1	14,3
	5,30	890	65,4	1,6	37,3	15
	5,30	850	54,3	1,3	37	15,1
	6,30	810	25,2	0,6	36,3	15,5

$$V_e = 32,6$$

$$m_e = 42,2$$

Serie	τ heure	t	n	m_a	$m_a + m_e$	N
VII	7.30	810°	20	0,5	42,7	12,9
	5	850	38	0,9	43,1	12,8
	5	890	66	1,7	43,9	12,5
	4.30	920	106,7	2,7	44,9	12,1
	4	960	114,2	2,8	45	12
	4	980	120	3	45,2	12
	3	1000	126,7	3,2	45,4	11,8

VII'	3	1000	126,7	3,2	45,4	11,8
	3	980	124,2	3,1	45,3	11,9
	3	960	116,7	2,9	45,1	12
	4.30	920	108,9	2,7	44,9	12,1
	4.30	890	63,4	1,6	43,8	12,5
	5	850	39,6	1	43,2	12,8
	6	810	20,2	0,5	42,7	12,9

$$V_e = 35,7$$

$$m_e = 46,1$$

VIII	9	810	8,9	0,2	46,3	11,6
	6.30	850	11	0,2	46,3	11,6
	5.30	890	11,5	0,3	46,4	11,5
	5.30	920	12,1	0,3	46,4	11,5
	4	960	24	0,6	46,7	11,4
	4	980	30	0,7	46,8	11,4
	4	1000	39,5	1	47,1	11,2

VIII'	4	1000	39,5	1	47,1	11,2
	4	980	29,1	0,7	46,8	11,4
	4	960	24,5	0,6	46,7	11,4
	5.30	920	12	0,3	46,4	11,5
	6	890	11,7	0,3	46,4	11,5
	6	850	11,2	0,3	46,4	11,5
	6	810	8,7	0,2	46,3	11,6

$$V_e = 38,6$$

$$m_e = 50$$

IX	8	810	0	0	50	10
	5	850	0,1	0	50	10
	5	890	0,2	0	50	10
	5	920	0,4	0	50	10
	5	960	0,8	0	50	10
	5	980	1	0	50	10
	5	1000	1,9	0	50,1	10

Série	τ heure	t	p	m_a	$m_a + m_e$	N
XI'	5	1000	1,9	0,1	50,1	10
	3	980	1,1	0	50	10
	3	960	0,7	0	50	10
	3	920	0,3	0	50	10
	3,30	890	0,1	0	50	10
	3,30	850	0,1	0	50	10
	3,30	810	0,1	0	50	10

$V_e = 43$

$m_e = 55,6$

X	5	810	0	0	55,6	7,8
	5	850	0	0	55,6	7,8
	5	890	0	0	55,6	7,8
	5	920	0	0	55,6	7,8
	5	960	0,1	0	55,6	7,8
	5	980	0,1	0	55,6	7,8
	5	1000	0,2	0	55,6	7,8
X'	5	1000	0,2	0	55,6	7,8
	3,30	980	0,1	0	55,6	7,8
	3,30	960	0,1	0	55,6	7,8
	3,30	920	0,1	0	55,6	7,8
	4	890	0	0	55,6	7,8
	0	850	0	0	55,6	7,8
	0	810	0	0	55,6	7,8

Tableau XXXII

Dissociation du Mn azoturé ; $m = 0,254$

Série	τ heure	t	p	m_a	$m_a + m_e$	N
I	3	590°	398,5 ^{mm}	10,2 ^{mg}	10,2 ^{mg}	10 ³ 7
	2	680	439	11,3	11,3	10,2
	2	760	495,5	12,9	12,9	9,5
I'	2	760	495,5	12,9	12,9	9,5
	2	680	437,8	11,3	11,3	10,2
	2	590	398,3	10,2	10,2	10,7

$$V_e = 8,2^{cc}$$

$$m_e = 10^{mg} 6$$

érie	τ heure	t	ρ mm	m_a mg	$m_a + m_e$ mg	N g.
II	3	590	69,5	1,7	12,3	9,8
	2	680	142,5	5,6	14,2	8,9
	2	760	220	5,6	16,2	7,9
	2	850	253,3	6,4	17	7,6
	1	940	290,5	7,4	18	7,2
	1	1030	323,5	8,2	18,8	6,8
II'	1	1030	323,5	8,2	18,8	6,8
	1	940	290,2	7,4	18	7,2
	1	850	254	6,4	17	7,6
	2	760	220,4	5,6	16,2	7,3
	2	680	143,1	5,6	14,2	8,9
	2	590	69,8	1,7	12,3	9,8

$$V_e = 9,6$$

$$m_e = 12,4$$

III	3	590	4,5	0,1	23,1	4,9
	2	680	7,5	0,1	23,1	4,9
	2	760	10,3	0,2	23,2	4,8
	1	850	22	0,5	23,5	4,7
	1	940	35	0,8	23,8	4,5
	1	1030	70	1,7	24,7	4,1
III'	1	1030	70	1,7	24,7	4,1
	1	940	34,5	0,8	23,8	4,5
	1	850	22	0,5	23,5	4,7
	1	760	10	0,2	23,2	4,8
	2	680	7,4	0,1	23,1	4,9
	2	590	4	0,1	23,1	4,9

L

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE. — <i>Étude bibliographique</i>	
Les métaux et les gaz	2
DEUXIÈME PARTIE. — <i>Recherches expérimentales</i>	
CHAPITRE I. — <i>Étude des moyens de travail</i>	9
I. Matières premières	9
II. Description de l'appareil	12
III. Mesure des gaz absorbés par les métaux à pression fixe	15
IV. Mesure des tensions de dissociation	18
V. Analyse des gaz	20
VI. Étude de la silice comme substance inerte	21
CHAPITRE II. — <i>Gaz de divers métaux. Absorption de l'azote par ces métaux</i>	24
I. Gaz dégagés dans le vide	24
II. Étude qualitative de l'action de l'azote sur les métaux	26
III. Remarques sur les cas de faibles absorptions	29
IV. Absorption de l'azote sous la pression de 760 millimètres par le manganèse et le chrome	31
CHAPITRE III. — <i>Dissociation des produits azoturés</i>	36
I. Dissociation isobare	37
II. Dissociation isotherme de l'azoture de chrome	37
III. Dissociation isotherme du manganèse azoturé	41
TROISIÈME PARTIE. — <i>Interprétation théorique des résultats</i>	
I. Interprétation qualitative	43
II. Tensions de dissociation de l'azoture de chrome	47
CONCLUSION	51
LITTÉRATURE	53
APPENDICE. — <i>Détail des mesures</i>	57

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

CONSEQUENCES DYNAMIQUES DE L'AGITATION MOLÉCULAIRE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1^{er} Août 1928

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

POUR LE RECTEUR,

L'Inspecteur de l'Académie,

P. MASSOULIER.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, PARIS-Saint-Amand.

4-1-1929.

